

1501

CHEMIE DER ERDE

ZEITSCHRIFT DER CHEMISCHEN
MINERALOGIE, PETROGRAPHIE,
GEOLOGIE UND BODENKUNDE

UNTER MITWIRKUNG VON

Dr. E. BLANCK

o. S. PROF. DER AGRIKULTURCHEMIE UND BODENKUNDE
AN DER UNIVERSITÄT GÖTTINGEN

HERAUSGEgeben VON

Dr. C. W. CORRENS Dr. Dr. h. c. G. LINCK

o. PROF. U. LEITER DES SEDIMENTPETR. INST.

AN DER UNIVERSITÄT GÖTTINGEN

o. S. PROF. EM. DER MINERALOGIE U. GEOLOGIE
AN DER UNIVERSITÄT JENA

DREIZEHNTER BAND

MIT 63 ABBILDUNGEN IM TEXT UND 1 TAFEL



JENA
VERLAG VON GUSTAV FISCHER
1940/41

SWETS & ZEITLINGER N.V.
AMSTERDAM



CHEMIE DER ERDE

ZEITSCHRIFT DER CHEMISCHEN
MINERALOGIE, PETROGRAPHIE,
GEOLOGIE UND BODENKUNDE

UNTER MITWIRKUNG VON

Dr. E. BLANCK

o. 8. PROF. DER AGRIKULTURCHEMIE UND BODENKUNDE
AN DER UNIVERSITÄT GÖTTINGEN

HERAUSGEgeben VON

Dr. C. W. CORRENS Dr. Dr. h. c. G. LINCK

o. PROF. U. LEITER DES SEDIMENTPetr. INST.
AN DER UNIVERSITÄT GÖTTINGEN

o. 8. PROF. EM. DER MINERALOGIE U. GEOLOGIE
AN DER UNIVERSITÄT JENA

DREIZEHNTER BAND

MIT 63 ABBILDUNGEN IM TEXT UND 1 TAFEL



JENA
VERLAG VON GUSTAV FISCHER
1940/41

SWETS & ZEITLINGER N.V.
AMSTERDAM

Alle Rechte vorbehalten
Printed in Germany

Nachgedruckt mit Genehmigung des VEB Gustav Fischer Verlags.
Swets & Zeitlinger N.V. — Amsterdam, 1966

Inhaltsübersicht.

Erstes Heft.

	Seite
Wolf von Engelhardt, Zerfall und Aufbau von Mineralen in norddeutschen Bleicherdewaldböden. Mit 13 Abbildungen im Text	I
Karl Hoehne, Ueber das Vorkommen einiger neuer Antimon-mineralien in Schlesien. Mit Tafel I	44
E. Stoicovici und S. von Gliszczyński, Die Entstehung des Chlorits aus einer kolloidalen, späthydrothermalen Phase. I. Teil. Die grünen jaspisähnlichen Massen aus den Andesiten von Săbăiea, Valea Bradului, und von Capnic in Siebenbürgen. Mit 7 Abbildungen im Text	50
Erich Thiele, Die Beziehung der chemischen Zusammensetzung zu den physikalisch-optischen Eigenschaften in einigen Mineralien des Kontakts. Mit 13 Abbildungen im Text	64
Carl W. Correns, Ueber die Löslichkeit von Kieselsäure in schwach sauren und alkalischen Lösungen. Mit 1 Abbildung im Text	92
Besprechungen:	
Ludwig Rüger, Die Bodenschätze Großdeutschlands sowie Polens und der Slowakei	97
Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. völlig neu bearbeitete Auflage	97

Zweites Heft.

E. Blanck und R. Melville, Untersuchungen über die rezenten und fossilen Verwitterung der Gesteine innerhalb Deutschlands, zugleich ein Beitrag zur Kenntnis der alten Landoberflächenbildungen der deutschen Mittelgebirgsländer. Teil I	99
F. Caesar und K. Konopicky, Chromerz. Mit 2 Abbildungen im Text	192
Hans-Jürgen Hoppe, Untersuchungen an Basaltgläsern	
Herbert Haberlandt, Neue Ergebnisse der Lumineszenzanalyse an Mineralien mit organischen Beimengungen in ihrer geochemischen Bedeutung	206
Besprechungen:	
E. Blanck, Handbuch der Bodenlehre. Ergänzungsband.	212
	231

- Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. völlig neu bearbeitete Auflage
 Martin Mehmel, Nomogramme zum Mineralbestimmen mit Röntgenstrahlen

Seite
 232
 233

Drittes Heft.

- E. Blanck und R. Melville, Untersuchungen über die rezenten und fossilen Verwitterung der Gesteine innerhalb Deutschlands, zugleich ein Beitrag zur Kenntnis der alten Landoberflächenbildungen der deutschen Mittelgebirgsländer. Teil II 235
 A. Kofler und L. Kofler, Beobachtungen an der Glas-pulverskala zum Bestimmen der Brechungsexponenten von Schmelzen 316
 W. Eitel und C. Schusterius, Die Bestimmung wirksamer Oberflächen von Tonteilchen mit dem Uebermikroskop. Mit 7 Abbildungen im Text 322
 H. Schumann, Ein mecklenburgischer Glaukonitsandstein. Mit 5 Abbildungen im Text 336
 H. Schumann, Die Bestimmung der maximalen Doppelbrechung einachsiger Minerale in schiefen Schnitten. Mit 2 Abbildungen im Text 353
 Herbert Haberlandt und Alexander Köhler, Lumineszenzuntersuchungen an Feldspaten und anderen Mineralien mit Seltenen Erden 363

Viertes Heft.

- E. Blanck und R. Melville, Untersuchungen über die rezenten und fossilen Verwitterung der Gesteine innerhalb Deutschlands, zugleich ein Beitrag zur Kenntnis der alten Landoberflächenbildungen der deutschen Mittelgebirgsländer. Teil III. Mit 1 Abbildung im Text 387
 K. F. Chudoba, W. Kleber und J. Siebel, Ueber Schwermetall-Chromophore in synthetischen Fluoriten 472
 Hans-Jürgen Hoppe, Untersuchungen an Palagonittuffen und über ihre Bildungsbedingungen. Mit 12 Abbildungen im Text 484
Besprechungen:
 Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. völlig neu bearbeitete Auflage 515
 Handbuch der analytischen Chemie. III. Teil. Bd. Ia, IIa 516
 G. W. Robinson, Die Böden, ihre Entstehung, Zusammensetzung und Einteilung 516
 Emanuel Kaysers Abriß der Geologie von Prof. Dr. Roland Brinkmann 518
 K. A. Jurasky, Kohle. Naturgeschichte eines Rohstoffes 520

Zerfall und Aufbau von Mineralen in norddeutschen Bleicherdewaldböden.

Von Wolf von Engelhardt

Sedimentpetrographisches Institut der Universität Göttingen.

Mit 13 Abbildungen im Text.

Inhaltsübersicht.

Einleitung. — I. Die Bodenprofile vom Darss (Vorpommern). 1. Beschreibung der Profile. 2. Mineralogisch-chemische Untersuchung. — II. Das Bodenprofil von Graal bei Rostock. 1. Beschreibung des Profils. 2. Mineralogisch-chemische Untersuchung. — III. Die Verwitterungsvorgänge in den untersuchten Böden. — IV. Zusammenfassung. — Literaturverzeichnis.

Einleitung.

Der Ablauf der Verwitterung einiger gesteinsbildender Minerale ist in der letzten Zeit durch experimentelle Arbeiten untersucht worden [1]. Bei diesen Arbeiten wurden die Minerale im Laboratorium unter solchen Bedingungen der Einwirkung wässriger Lösungen unterworfen, wie man sie bei der natürlichen Verwitterung an der Erdoberfläche erwarten darf. Durch diese Versuche wurde die destruktive Seite des Verwitterungsvorganges erfaßt: Man erhielt verdünnte Lösungen der Komponenten der Minerale und konnte feststellen, daß in allen Fällen eine völlige Auflösung der Minerale stattfand. Der Verwitterungsvorgang in der Natur besitzt nun aber zweifellos auch eine konstruktive Seite; denn im großen gesehen wird man sagen dürfen, daß die komplizierte Vielfalt von Vorgängen, die wir Verwitterung nennen, die die Oberflächengestalt der Erde bestimmt und die die Quelle alles Lebens ist, die Umwandlung der bei hohen Temperaturen und meist in der Tiefe gebildeten Mineralphasen in neue Phasen darstellt, die bei den Bedingungen der Erdoberfläche stabiler sind. Viele Bestandteile der primären Minerale bleiben dabei in der flüssigen Phase erhalten, wie es der Salzgehalt des Meerwassers anzeigt. Aus den anderen Stoffen bilden sich aber aus den zunächst entstehenden Lösungen neue Minerale. Dieser Aufbau neuer Minerale bei Bedingungen, wie sie an der Erdoberfläche herrschen, ist bisher im Laboratorium noch nicht gelungen. Minerale, deren Entstehung man im

Verlauf der Verwitterung als sehr wahrscheinlich annehmen kann wie Kaolinit und Montmorillonit wurden zwar bei hydrothermalen Bedingungen dargestellt [2]. Es ist aber wohl kaum möglich aus diesen Synthesen mit Sicherheit auf die Bedingungen ihrer natürlichen Bildung zu schließen, soweit diese bei niedriger Temperatur und bei niederem Druck erfolgt. Offenbar sind die Bildungsgeschwindigkeiten dieser Minerale an der Erdoberfläche so gering, daß die Synthese im Laboratorium außerordentlich lange Zeitspannen beanspruchen würde.

Um über die aufbauenden Vorgänge bei der Verwitterung, die Art der dabei entstehenden Minerale und die näheren Bedingungen ihrer Bildung etwas zu erfahren, bleibt vorläufig als einziger Weg die sorgfältige Beobachtung der Natur an solchen Orten, wo die Feststellung des Gewordenen eine Rekonstruktion der Vorgänge zuläßt. Vielleicht wird es dann möglich sein von der Natur die Bedingungen zu erfahren, bei deren Einhaltung die Synthese der Verwitterungsminerale gelingt.

Der wichtigste Ort der chemischen Verwitterung ist in unserem Klima der natürliche Boden. Die mineralogische Untersuchung von vier mecklenburgischen Ackerböden [3] zeigte bereits, daß wichtige Vorgänge der Verwitterung hier erfaßt werden können. Das Bestreben, die abbauende und insbesondere die aufbauende Wirkung der Verwitterung möglichst deutlich zu erfassen, führte zur Untersuchung einiger besonderer Böden, der Bleicherdewaldböden.

Die Bleicherdewaldböden besonders in ihrer extremsten Form, dem Ortsteinboden, sind vor den anderen deutschen Bodentypen durch eine besonders starke Verarmung der oberen Bodenhorizonte (Bleichsand) an Pflanzennährstoffen und eine sehr starke und deutliche Neubildung von Verdichtungen in einer darunterliegenden Zone (Ortstein) ausgezeichnet. Die geringe land- und forstwirtschaftliche Nutzbarkeit solcher Böden ist die Folge. Es ist daher anzunehmen, daß es in diesen stark verwitterten Böden eher als in anderen möglich sein wird, den Spuren der Verwitterung zu folgen. Die untersuchten Bleicherdewaldböden sind, wie die meisten derartigen Böden in Norddeutschland, auf Sand entwickelt. Diese Sande enthalten primär einen sehr geringen oder gar keinen Tongehalt. Wenn irgendwelche Neubildungen durch die Verwitterung in den Böden entstanden sind, so ist es zu erwarten, daß sie in sehr feinen Korngrößen, als Ton, vorliegen werden, der dann leicht als Verwitterungsbildung erkannt werden kann. Die Sande sind außerdem weitgehend homogen, so daß Veränderungen im Mineralbestand der Bodenhorizonte mit größter Wahrscheinlichkeit auf das Wirken der Verwitterung zurückgeführt werden können. Wichtig ist ferner, daß sich die untersuchten Böden nachweislich in postglazialen Zeiträumen bildeten, deren Klima nicht

allzusehr von dem heutigen abwich. Die in diesen Böden beobachteten Verwitterungsvorgänge werden also mit größter Wahrscheinlichkeit auch heute in Bleicherdewaldböden ablaufen.

Zur Untersuchung kamen drei Bleicherdewaldböden, von denen der erste eine sehr schwache Bleichung im Bleichsandhorizont A₂, der zweite mäßige Bleichung und beginnende Verdichtung im darunterliegenden Horizont B und der dritte starke Bleichung und Ortsteinbildung aufwies. In den folgenden Abschnitten werden die Beschreibungen der Böden sowie die Ergebnisse der mineralogischen und chemischen Untersuchung mitgeteilt. In einem letzten Abschnitt folgt eine zusammenfassende Darstellung der Verwitterungsvorgänge in diesen Böden, wie sie sich aus den Beobachtungen ableiten lassen.

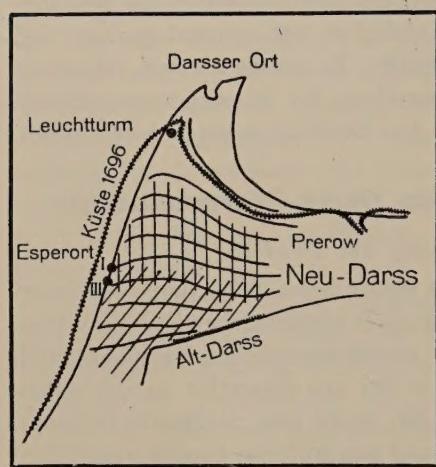
I. Die Bodenprofile vom Darss (Vorpommern).

1. Beschreibung der Profile.

Der Darss, eine Halbinsel des westlichsten Teiles der vorpommerschen Küste, besteht aus zwei geologisch verschiedenenartigen Einheiten. Die Wurzel der Halbinsel, die vom mecklenburgischen Fischland durch eine schmale Senke getrennt ist, ist der aus diluvialen Sanden aufgebaute Altdarss. Er wird im Norden durch eine Steilkante begrenzt, an die sich der niedriger gelegene und aus größeren Sanden aufgebaute Neudarss anschließt. Nach Otto [4], dessen Auffassung die folgende Darstellung und die Kartenskizze Abb. 1 entspricht, stellt diese Steilkante das Kliff des Litorinameeres dar. Bis dorthin reichte die Transgression der damaligen Ostsee. In der Zeit danach hat sich durch Anlandung der Neudarss gebildet. Diese Entwicklung ist auch heute noch nicht abgeschlossen, wie man aus dem wechselvollen Bild der Sandbänke vor dem Darsser Ort schließen kann. Die Anlandung ging in der Weise vor sich, daß sich sandige Strandwall- und Dünenketten von im wesentlichen westöstlichen Streichen dem Litorinakliff vorlagerten. Diese Dünenreihen, deren Verlauf in der Abb. 1 schematisch dargestellt ist, sind heute als flache Wälle mit dazwischenliegenden meist moorigen Senken deutlich sichtbar. Wie Otto durch Vergleich der heutigen Küstenlinien mit denen einer alten schwedischen Karte aus dem Jahre 1696 zeigen konnte, ist seit dieser Zeit die etwa SW—NO verlaufende Westküste des Neudarss um etwa 400 m nach O versetzt worden. Die Küstenlinie vom Jahre 1696 ist in der Abb. 1 wiedergegeben. Die Folge des Küstenabbruchs ist ein niedriges Steilufer, das man besonders gut in der Gegend von Esperort beobachten kann. Dem Steilufer sind junge Dünen aufgesetzt, die der heutigen Küste parallel laufen und das Steilufer stellenweise verdecken. Das Profil des Steilufers bietet nun einen Querschnitt durch die etwa senkrecht

zur Küste streichenden alten Dünenzüge, aus denen der Neudarss besteht. Die alte, oberste Bodenschicht zeichnet in ihrer schwarzen Humusfarbe unter der Bedeckung von jungem Dünensand den wellenförmigen Verlauf dieses Querschnitts in außerordentlich deutlicher Weise auf.

Bereits Otto wies darauf hin, daß man im ältesten Teile des Neudarss, nahe am Litorinakliff, Böden mit einer deutlichen Bleichsandzone findet, unter der ein braun gefärbter Horizont liegt. Je weiter man nach Norden, also in geologisch jüngeres Gebiet geht, desto mehr schwächen sich diese Erscheinungen ab, und in den jüngsten Dünen am Darsser Ort kann man keinerlei Verwitterungerscheinungen mehr finden. Nach den Angaben von Otto und eigenen Beobachtungen sind diese Verhältnisse grobschematisch in der Abb. I eingezeichnet. Den Übergang von deutlich gebleichten Böden über schwach gebleichte zu den nicht gebleichten jüngsten Böden kann man sehr schön an dem Profil verfolgen, das die Darss-Westküste durch die alten Querdünen legt. Besonders gut sind die Aufschlüsse am Esperort, wo man auf einer Strecke von 400 m alle



Litorinakliff.



Schematisierter Verlauf der Dünenzüge des Neu-Darss.



Böden mit deutlicher Bleichung in A_2 und braunem B-Horizont.



Böden mit schwacher Bleichung in A_2 und fahlbraun bis gelblichem B-Horizont.



I, III Entnahmestellen der Profile I und III.

Abb. I. Kartenskizze des Darss.

Nach Otto und eigenen Beobachtungen.

Maßstab 1:100000.

Übergänge von deutlich gebleichten Böden zu kaum gebleichten Böden verfolgen kann.

Von Norden nach Süden fortschreitend wurde südlich Esperort folgendes Profil des Steilufers beobachtet:

Strand-km

8,1 Bodenprofil I auf dem Kamm einer alten Querdüne:

Überlagerung durch jungen Dünensand. Darunter:

$A_0 + A_1$: 0—10 cm: Trockentorfreicher Sand, stark durchwurzt, grauschwarz.

- Strand-km A₂: 10—50 cm: schwach grau gefärbter Sand, durchwurzelt.
 B: 50—80 cm: schwach gelblich gefärbter Sand, einzelne schwach rostfarbene Bänder verlaufen parallel den Schichtfugen des Sandes. Allmählicher Übergang in:
 C: unter 80 cm: hellgelblicher Sand des Untergrundes.
 Es folgen zwei Querdünen mit dazwischenliegenden Senken. Die Profile auf den Dünenkämmen entsprechen etwa dem Profil I.
- 7.9 Bodenprofil II auf dem Kamm einer alten Querdüne:
 Überlagerung durch jungen Dünensand. Darunter:
 A₀ + A₁: 0—10 cm: Trockentorfreicher Sand, stark durchwurzelt, grauswarz.
 A₂: 10—35 cm: Bleichsand, grau, durchwurzelt.
 B: 35—85 cm: gelblich brauner Sand, stark fleckig, stellenweise deutlich verdichtet. Die Grenze gegen A₂ verläuft unregelmäßig aber stets scharf. Allmählicher Übergang in:
 C: unter 85 cm: hellgelblicher Sand des Untergrundes.
 Es folgen vier Querdünen mit dazwischenliegenden Senken. Die Profile auf den Dünenkämmen zeigen nach Süden hin immer deutlichere Bleichung in A₂ und stärkere Verdichtung und Braunfärbung in B.
- 7.7 Bodenprofil III auf dem Kamm einer alten Querdüne:
 Überlagerung durch jungen Dünensand. Darunter:
 A₀ + A₁: 0—10 cm: Trockentorfreicher Sand, stark durchwurzelt, grauswarz.
 A₂: 10—35 cm: Bleichsand, stärker gebleicht als im Profil II, grau, durchwurzelt.
 B: 35—85 cm: Ortsand, brauner Sand mit wabenartigen hellen Flecken und braunen Streifen, die der Schichtung und Kreuzschichtung des Sandes parallel verlaufen. Stellenweise ist der Sand so weit verdichtet, daß sich einzelne zusammenhängende Brocken abbrechen lassen. Gegen A₂ verläuft die Grenze unregelmäßig, ist aber immer scharf. Allmählicher Übergang in:
 C: unter 85 cm: Hellgelblicher Sand des Untergrundes.

Diese Bodenprofile sind für die Untersuchung der Verwitterungserscheinungen in Bleicherdewaldböden deshalb von besonderer Bedeutung, da sie auf einem Land entwickelt wurden, das seit der Litorinazeit nach und nach aus dem Meere erstand. Alle Verwitterungsvorgänge in diesen Böden haben also nach der Litorinatransgression stattgefunden. Weerth und Baas [5] fanden in einem Trockentor von einem Ortsteinprofil der Rehberge (ältester Teil des postlitorinen Neudarss) überwiegend Pollen von Kiefer und Birke. Demnach hat sich also die Waldbedeckung seit der Bildung des Neudarss wahrscheinlich kaum geändert. Der heutige Neudarss trägt in seinen trockeneren Teilen (Dünenkämme) vorwiegend Kiefernwald, in den nassen

Dünentälern steht Bruchwald. Der Grund für den verschiedenartigen Zustand der Böden des Neudarss wird wohl im wesentlichen die verschiedenen lange Zeit sein, während der sie dem Wirken der Verwitterung ausgesetzt waren. Daß andere Faktoren dabei auch noch eine Rolle gespielt haben, geht daraus hervor, daß z. B. die Profile zwischen I und II nicht eine ganz regelmäßige Zunahme von Bleichung in A₂ und Braunfärbung in B zeigen. Man beobachtet hier zunächst eine Zunahme, dann eine geringe Abnahme und dann wieder eine Zunahme der Bleichung, obwohl man doch, wenn man von Norden nach Süden geht, sicher von jüngeren zu älteren Bodenbildungen fortschreitet. Solche Abweichungen sind jedoch für das große Bild ohne Bedeutung.

Es wäre interessant, wenn man die Größe des Altersunterschiedes zwischen den Profilen I und III angeben könnte. Leider ist das nicht mit der wünschenswerten Genauigkeit möglich. Otto [4] kommt durch Vergleich der heutigen Küstenlinien mit alten Karten zu einem Landgewinn am Darsser Ort um 400 m in den letzten 200 Jahren. Verschiedene Gründe, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann, führen ihn aber zu der Ansicht, daß wahrscheinlich in früheren Zeiten die Anlandung nicht so schnell erfolgte wie in der allerletzten Zeit. Profil I und III sind gerade 400 m voneinander entfernt. Der Altersunterschied zwischen beiden Böden wird also mehr als 200 Jahre betragen. Nach der gleichen Rechnung kommt man zu dem Ergebnis, daß die Düne des Profils III mindestens 800—1000 v. Chr., wahrscheinlich aber noch früher entstand.

2. Mineralogisch-chemische Untersuchung.

Zur näheren mineralogischen und chemischen Untersuchung wurden die beiden Extreme der Entwicklungsreihe der Böden bei Esperort, die Profile I und III gewählt.

Die besonders reichlich im B-Horizont des Profils III vorkommenden Humussubstanzen erwiesen sich als hinderlich für die Bestimmung der Minerale unter dem Mikroskop, da sie zusammen mit anorganischer Substanz die Sandkörner als undurchsichtige braune Kruste umgeben. Die Sande wurden daher zuerst mit 6%iger Wasserstoffsuperoxydlösung einige Stunden auf dem Wasserbad behandelt, wodurch erstens sämtliche Humussubstanzen völlig verbrannt wurden und zweitens eine ausgezeichnete Dispersion der feinsten Bestandteile der Sande erreicht wurde. Von den so vorbehandelten Sanden wurden dann durch Schlämmen in 0,01 n Ammoniaklösung in Atterbergzyllindern die Korngrößen bis herauf zu 60 μ Radius abgeschlämmt. Die größeren Korngrößenklassen wurden durch trockenes Sieben mit DIN-Sieben voneinander getrennt.

Die Ergebnisse der Korngrößenbestimmungen sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. Im Profil Darss I wurden von den Profilstufen A und C nur die Fraktionen $> 60 \mu$ und von der Profilstufe B nur die Fraktionen $< 60 \mu$ bestimmt. Alle Zahlen in dieser Arbeit beziehen sich immer auf Radien.

Die Tabellen 1 und 2 lassen erkennen, daß die Bodenart beider Profile ein einheitlicher Sand ist, dessen Hauptkorngröße zwischen 250 und 125 μ Radius liegt. Lediglich im Horizont B des Profils III liegt ein etwas größerer Sand vor. Die Beimengungen an größeren und feineren Bestandteilen sind außerordentlich gering. Offensichtlich steht der Gehalt der Sande an feineren Bestandteilen in einer Beziehung zu den Verwitterungsvorgängen. In der Abb. 2 ist der Gehalt

Tabelle 1.

Korngrößenverteilung im Bodenprofil Darss I.

A ₂		B		C	
Radius	%	Radius	%	Radius	%
500—250 μ	0,2	60—10 μ	0,064	500—250 μ	0,07
250—125 μ	63,0	10—1 μ	0,048	250—125 μ	71,0
125—60 μ	36,8	< 1 μ	0,039	125—60 μ	29,0

Die Gehalte der Profilstufen A₂ und C an Korngrößen unter 60 μ sind außerordentlich gering und viel kleiner als die entsprechenden Gehalte der Profilstufen von Darss III.

Tabelle 2.

Korngrößenverteilung im Bodenprofil Darss III.

A ₂		B		C	
Radius	%	Radius	%	Radius	%
> 500 μ	0,0	500 μ	0,07	500 μ	0,0
500—250 μ	0,3	500—250 μ	9,0	500—250 μ	0,3
250—125 μ	74,1	250—125 μ	81,4	250—125 μ	69,7
125—60 μ	25,1	125—60 μ	9,0	125—60 μ	29,9
60—10 μ	0,187	60—10 μ	0,095	60—10 μ	0,013
10—1 μ	0,159	10—1 μ	0,219	10—1 μ	0,011
< 1 μ	0,164	< 1 μ	0,206	< 1 μ	0,024

der Sande des Profils III an Ton ($< 1 \mu$) in Beziehung gesetzt zur Bodentiefe. Man sieht, daß im Untergrund C die geringste Tonmenge vorliegt und man wird annehmen dürfen, daß die wesentlich höheren Tonmengen in den Horizonten A und B im Verlauf der Verwitterung entstanden sind. Dementsprechend enthält der B-Horizont des

jüngeren Profiles I eine geringere Tonmenge als der B-Horizont des Profils III. Aber nicht nur feinster Ton, sondern auch Teilchen mit Radien zwischen 1 und 60 μ müssen im Verlauf der Verwitterung im Boden neugebildet werden, wie eine Betrachtung der Zahlen der Tabelle lehrt.

Die Fraktionen 500—1 μ der Bodenprofile wurden unter dem Mikroskop ausgezählt. Es wurden in Kanadabalsampräparaten ca. 200 % Tongehalt:

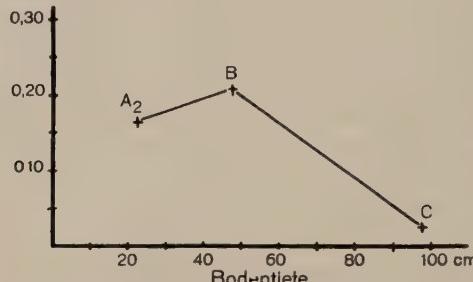


Abb. 2. Die Abhängigkeit des Tongehaltes im Profil Darss III von der Bodentiefe.



Abb. 3. Blättchen aus amorpher Kieselsäure aus der Fraktion 1—10 μ , Horizont B, Bodenprofil Darss III.

ufigsten ist ein Oligoklas. Da die Unterscheidung von Quarz in der Fraktion 1—10 μ nicht mehr möglich ist, da man von den kleinen Körnern keine mikroskopischen Bilder erhält, wurden hier Quarz und Plagioklas zusammengezählt. Auch in den größeren Fraktionen ist die Unterscheidung von Quarz und Plagioklas oft sehr schwierig, so daß die Zahlen wahrscheinlich nicht ganz sicher sind. Doch sind die Abweichungen sicher nicht groß. Auch die Unterteilung der Feldspäte in die beiden Untergruppen ist natürlich nicht ganz eindeutig.

Heller Glimmer: Hier wurde aller farbloser Glimmer zusammengezählt, da eine Unterscheidung zwischen Muskowit und eventuell gebleichtem Biotit oft nicht möglich war.

bis 400 Körner jeder Fraktion bestimmt und gezählt. Die Ergebnisse der Zählungen sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengefaßt. Die Zahlen sind Kornzahlprozente der betreffenden Fraktion. Die Zahlen für den zersetzten Feldspat sind deshalb eingeklammert, da dieser bei den Zahlen für Feldspat schon mitgezählt ist und hier nur noch einmal gesondert aufgeführt wird.

Zu den einzelnen Mineralen ist noch folgendes zu bemerken:

Alkalifeldspat: Zu dieser Gruppe wurden alle Feldspäte gezählt, deren Lichtbrechung unter der von Kanadabalsam (1,54) lag. Es wurden also Kali- und Natronfeldspäte nicht getrennt. Vorwiegend handelt es sich um Kalifeldspat, sehr häufig ist Mikroklin.

Plagioklas: Am häu-

figsten ist ein Oligoklas. Da die Unterscheidung von Quarz in der Fraktion 1—10 μ nicht mehr möglich ist, da man von den kleinen Körnern keine mikroskopischen Bilder erhält, wurden hier Quarz und Plagioklas zusammengezählt.

Auch in den größeren Fraktionen ist die Unterscheidung von Quarz und Plagioklas oft sehr schwierig, so daß die Zahlen wahrscheinlich nicht ganz sicher sind. Doch sind die Abweichungen sicher nicht groß. Auch die Unterteilung der Feldspäte in die beiden Untergruppen ist natürlich nicht ganz eindeutig.

Tabelle 3.

Mineralverteilung in den Korngrößenklassen $> 60 \mu$ des Bodenprofils

Darss I.

A ₂	60—125 μ	125—250 μ
Quarz	88,7	91,8
Plagioklas	1,7	0,8
Alkalifeldspat	7,3	7,5
Hochlichtbrechend und Opak	2,3	0,0
(Zersetzer Feldspat)	(1,3)	(2,3)
 C		
Quarz	84,4	89,3
Plagioklas	2,1	3,1
Alkalifeldspat	8,3	5,7
Hochlichtbrechend und Opak	3,9	1,7
(Zersetzer Feldspat)	(4,9)	(2,8)
Unbestimmt und Gestein	4,9	2,8

Hochlichtbrechende und opake Minerale: Alle Minerale wie Hornblende, Disthen, Granat, Epidot und alle Erze, die für den Boden von geringer Bedeutung sein dürften, würden hier zusammengefaßt.

Amorphe Kieselsäure: Zwei verschiedene Ausbildungsformen wurden hier beobachtet:

1. Unregelmäßig splitterige Stücke ohne jede Feinstruktur, die vor allem in A, weniger in B vorkommen. Es handelt sich sicher nicht um Diatomeenschalen. Wegen des Fehlens jeglicher Struktur scheint eine organische Herkunft überhaupt unwahrscheinlich und es liegt hier wohl anorganisch abgeschiedene Kieselsäure vor.

2. Sehr dünne Blättchen, bis zu 0,5 mm groß, die für Licht, das senkrecht die Blättchenebene durchdringt isotrop sind. Senkrecht zu dieser Richtung, in der Blättchenebene, herrscht schwache Doppelbrechung. n schwingt in der Blättchenebene. Die Blättchen sind manchmal glatt, meist aber unregelmäßig löcherig. Die Abb. 3 zeigt ein solches Blättchen. Diese Blättchen finden sich nur im Horizont B des Profiles III. Eine organische Herkunft erscheint sehr unwahrscheinlich. Falls es sich um extrem gebleichten Biotit handelt, wie ihn Mehmel [6] durch Behandlung mit 1-molarer Schwefelsäure erhielt, so hat diese Bleichung wohl kaum im Boden stattgefunden, da keinerlei Übergangsglieder zwischen frischem Biotit und diesen Kieselblättchen gefunden wurden. Neben zahlreichen Blättchen kommt im Horizont B des Profiles III nur ganz frischer Biotit vor. Es müßte sich dann um anderswo gebleichten Biotit handeln, der bei der Ablagerung in den Sand geriet.

Zersetzer Feldspat: In dieser Gruppe wurden alle Feldspäte zusammengefaßt, deren Aussehen nicht ganz frisch war. Diese Feldspäte wurden außerdem in den Gruppen Alkalifeldspat und Plagioklas mitgezählt, sie werden hier noch einmal getrennt angeführt, da sie im Profil von besonderer Bedeutung zu sein scheinen. Die zersetzenen Feldspäte sind meistens ganz oder teilweise von einer braunen Kruste umhüllt, die das Korn oft völlig verbirgt. Wo das Korn sichtbar ist, beobachtet man eine Aggregatdoppelbrechung. Die Lichtbrechung

Tabelle 4.
Mineralverteilung in den Korngrößenklassen > 1 μ des Bodenprofils
Darß III.

A _z	1—10	10—60	60—125	125—250	250—500
	μ	μ	μ	μ	μ
Quarz	25,2	30,8	88,7	93,0	82,8
Plagioklas		9,8	1,8	2,3	3,1
Alkalifeldspat	28,3	27,3	5,3	4,1	10,2
Biotit	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0
Heller Glimmer . . .	4,8	0,0	0,0	0,0	0,0
Hochlichtbrechend					
und Opak	33,6	27,8	3,6	0,0	0,0
Hämatit	0,5	0,5	0,0	0,0	0,0
Amorphe SiO ₂	6,7	0,0	0,0	0,0	0,0
Unbestimmt	1,0	3,4	0,5	0,2	2,3
Gestein	0,0	0,0	0,2	—	—
(Zersetzer Feldspat)	(0,0)	(0,0)	(1,8)	(2,9)	(6,3)
B	1—10	10—60	60—125	125—250	250—500
	μ	μ	μ	μ	μ
Quarz		45,8	80,3	91,1	86,7
Plagioklas	15,6	5,7	4,4	2,1	4,1
Alkalifeldspat	3,5	6,6	7,2	6,6	8,1
Biotit	2,3	2,6	0,0	0,0	0,0
Heller Glimmer . . .	7,4	0,5	0,0	0,0	0,0
Hochlichtbrechend					
und Opak	20,7	21,2	7,2	0,0	0,0
Hämatit	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0
Glaukonit	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0
Amorphe SiO ₂	21,5	17,0	0,0	0,0	0,0
Unbestimmt	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0
Gestein	0,0	0,0	0,5	0,0	1,1
(Zersetzer Feldspat)	(0,0)	(0,5)	(4,0)	(4,2)	(9,2)
Aggregate	28,9	0,2	0,0	0,0	0,0
C	1—10	10—60	60—125	125—250	250—500
	μ	μ	μ	μ	μ
Quarz		47,8	86,4	90,5	
Plagioklas	27,9	5,3	3,5	3,4	
Alkalifeldspat	13,8	11,3	8,9	6,2	
Biotit	1,5	3,5	0,0	0,0	
Heller Glimmer . . .	15,3	1,2	0,0	0,0	
Hochlichtbrechend					
und Opak	37,6	21,9	1,3	0,0	
Hämatit	1,1	6,5	0,0	0,0	
Aggregate	3,0	2,4	0,0	0,0	
Unbestimmt	0,0	0,0	0,0	0,0	
Gestein	0,0	0,0	0,0	0,0	
(Zersetzer Feldspat)	(0,0)	(0,0)	(5,1)	(4,1)	

 Nicht
unter-
sucht

der zersetzen Feldspäte entspricht etwa der der frischen. Zersetzte Alkalifeldspäte sind häufiger entsprechend der größeren Häufigkeit des Alkalifeldspates überhaupt.

Aggregate: In den Fraktionen 1—10 μ von III B und C fanden sich Aggregate, die wohl Zusammenballungen der Tonsubstanz sind.

Betrachtet man die Verteilung der Minerale auf die einzelnen Fraktionen, so erkennt man zunächst die auch von anderen Sedimenten und Böden bekannte Abnahme des Quarzes nach feinen Fraktionen hin. Mit kleinerer Korngröße werden die Glimmer und hochlichtbrechenden Minerale wie' auch die amorphe Kieselsäure häufiger. Ebenfalls nimmt der Feldspat mit abnehmender Korngröße zu. Die Feldspatgehalte der Fraktionen des Profils III sind in der Abb. 4 zur besseren Veranschaulichung graphisch dargestellt. In allen Horizonten nimmt der Feldspat innerhalb der 90—99 % des Sandes ausmachenden Korngrößengruppe 250 bis 60 μ mit sinkender Korngröße annähernd gleichmäßig zu. Nur in A₂ ist die Zunahme geringer als in B und C. Gleichzeitig sieht man, daß der Feldspatgehalt mit der Tiefe unter der Oberfläche zunimmt, wenn man den ganzen Sand betrachtet. Ganz abweichend voneinander sind nun die Feldspatgehalte der feineren Fraktionen.

Im Untergrund setzt sich die allmähliche Zunahme des Feldspates mit sinkender Korngröße bis zu 1 μ gleichmäßig fort. Die Feldspatgehalte in B sind wesentlich geringer als in C und hier beobachtet man sogar eine Abnahme des Feldspatgehaltes von der Fraktion 10—60 μ zur Fraktion 1—10 μ . Ganz abweichend sind nun die Verhältnisse in A. Der Feldspatgehalt erreicht in der Korngrößengruppe 60—1 μ eine außerordentliche Höhe. Man wird diese Verschiedenheiten mit der Wirkung der Verwitterung in Verbindung bringen müssen. Im Korngrößenbereich 250—60 μ sind die Verhältnisse einfach. Entsprechend der mit der Tiefe abnehmenden Wirksamkeit der chemischen Verwitterung nimmt der Feldspatgehalt von A über B nach C zu. A ist am stärksten an Feldspat verarmt (s. auch Tabelle 5 und 6 und Abb. 5 und 6). Dabei scheint die kleinere Fraktion von A relativ mehr Feldspat verloren zu haben als die größere. In B liegt nun auch der Feldspatgehalt der kleinsten Fraktionen unter dem von C: die Feldspäte sind hier durch die chemische Verwitterung

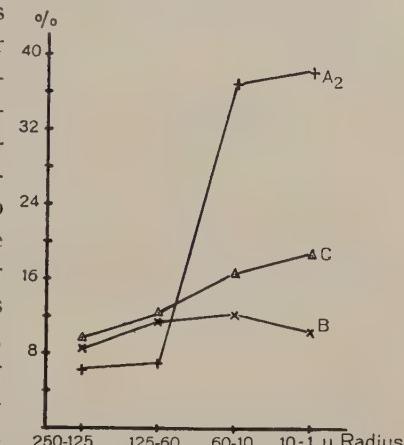


Abb. 4. Der Feldspatgehalt der Fraktionen des Bodenprofils Darss III.

stärker zerstört worden als in C und zwar nimmt die Wirkung der Verwitterung offenbar mit fallender Korngröße zu. Die hohen Feldspatgehalte der feinsten Fraktionen von A können dagegen nur erklärt werden, wenn man annimmt, daß durch die Verwitterung in A kleine Feldspatbruchstücke gebildet werden, die durch ihre große Menge die Auflösung der ursprünglich in A vorhandenen kleinen Feldspäte verschleieren.

Die zersetzen Feldspäte nehmen mit sinkender Korngröße rasch ab, was wohl auf ihre geringe Stabilität hindeutet.

Aus dem Mineralgehalt der Fraktionen und der Korngrößenverteilung wurde der Gesamtmineralgehalt der Profilstufen berechnet, der in den Tabellen 5 und 6 zusammengestellt ist. Dabei wurden für die Horizonte von Darss I nur die Fraktionen über 60μ und von Darss III die Fraktionen über 1μ berücksichtigt. Es wurde ferner angenommen, daß der Plagioklasgehalt der Fraktionen $1-10 \mu$ in Darss III

Tabelle 5.

Gehalte der Horizonte des Bodenprofils Darss I an Mineralen $> 60 \mu$.
(Gewichtsprozente der Gesamtsande).

	A ₂	C
Quarz	90,5	87,8
Plagioklas	1,31	2,80
Alkalifeldspat	7,41	6,45
Hochlichtbrechend und Opak	0,85	2,31
Unbestimmt und Gestein	0,00	0,59
(Zersetzer Feldspat)	(1,93)	(3,41)

Tabelle 6.

Gehalte der Horizonte des Bodenprofils Darss III an Mineralen $> 1 \mu$.
(Gewichtsprozente der Gesamtsande).

	A ₂	B	C
Quarz	91,5	89,3	88,8
Plagioklas	2,20	2,49	3,42
Alkalifeldspat	4,50	6,77	6,98
Biotit	0,001	0,007	0,002
Heller Glimmer	0,008	0,016	0,001
Hochlichtbrechend u. Opak	1,01	0,713	0,396
Hämatit	0,002	0,0002	0,0006
Amorphe SiO ₂	0,011	0,063	0,00
Unbestimmt	0,287	0,045	0,00
Gestein	0,425	0,144	0,00
Aggregate	0,00	0,063	0,001
(Zersetzer Feldspat)	(2,62)	(4,61)	(4,35)

gleich dem der Fraktion 10—60 μ ist. In den Abb. 5 und 6 sind die Gehalte der Sande an Feldspat in Abhängigkeit von der Bodentiefe dargestellt. Aus den Tabellen und Abbildungen ist deutlich zu erkennen, daß der Feldspat im Bleichsand durch die dort besonders wirkende Verwitterung zum großen Teil aufgelöst wurde. Der Bleichsand des jüngeren Profiles Darss I ist dabei weniger an Feldspat verarmt als der ältere und stärker gebleichte A₂-Horizont des Profiles III.

Die bei 100° getrockneten Fraktionen < 1 μ des Profiles Darss III wurden röntgenographisch, chemisch und optisch untersucht. Die außerordentlich geringen Tonmengen in den Profilstufen von Darss I machten eine entsprechende Untersuchung für dieses Profil unmöglich. Es wurden Röntgenaufnahmen der Tonfraktionen nach der Pulvermethode hergestellt, die ausgemessen und mit den Aufnahmen reiner Minerale verglichen wurden.

Aus diesen Aufnahmen konnten die Mineralzusammensetzungen annähernd geschätzt werden.

Die Tabellen 7 und 8 geben die Ergebnisse der Röntgenaufnahmen wieder. In den ersten Spalten sind die Sinus der beobachteten Glanzwinkel logarithmisch mit den geschätzten Intensitäten der Interferenzen aufgeschrieben. Von besonders breiten Linien wurden Innen- und Außenkante gemessen. In den folgenden Spalten sind diejenigen Interferenzen von reinen Mineralen angeführt, die mit den beobachteten Interferenzen zusammenfallen. Die Daten für die reinen Minerale wurden der Zusammenstellung von Mehmel [7] entnommen. Ein Fragezeichen vor dem lg sin-Wert bedeutet, daß es fraglich ist, ob diese Interferenz in der beobachteten Linie vorliegt, da die lg sin-Werte zu weit voneinander abweichen. Eingeklammert sind diejenigen lg sin-Werte der reinen Minerale, denen zwar Linien in der Aufnahme entsprechen, deren Auftreten aber wegen ihrer ge-

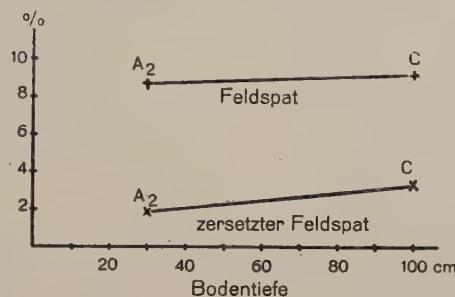


Abb. 5. Die Abhängigkeit des Feldspatgehaltes von der Bodentiefe im Bodenprofil Darss I.

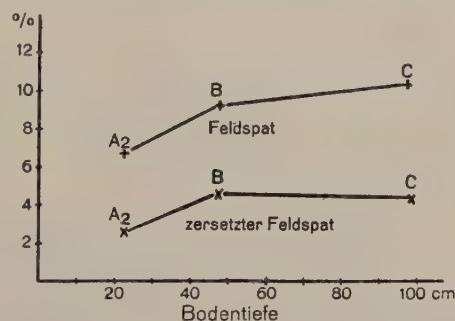


Abb. 6. Die Abhängigkeit des Feldspatgehaltes von der Bodentiefe im Bodenprofil Darss III.

Darss III A₂ < 1 μ. Ergebnis der Debye-Scherrer-Aufnahme (CuK_α-Strahlung).

Tabelle 7.

Nr.	Gemessene Interferenzen		Interferenzen von Mineralen nach Mehmel [7]					
	Int.	lg sin α	Bemerkungen	Quarz	Muskowit	Biotit	Kaolinit	Feldspat
1 a	st	9,2550—10	Innenkante	9,256—10 m	—	—	—	—
	1 b	9,2750—10	Außenkante	—	—	—	9,262—10 mst	9,262—10 m
2	st	9,3576—10	breit	9,363—10 stst	—	9,360—10 mst	?9,342—10 st	—
	s	9,3825—10	—	9,382—10 m	—	—	—	—
3	mst	9,4764—10	—	9,478—10 st	—	—	9,476—10 st	9,478—10 m
	geschwärzter Bereich zwischen 4 und 5	—	—	—	—	—	9,488—10 st	—
5	ms	9,4974—10	Innenkante	9,497—10 m	(9,495—10 s)	9,497—10 ms	—	—
	geschwärzter Bereich zwischen 5 und 6	—	9,532—10 m	(9,509—10 ms)	9,524—10 ms,	9,515—10 st,	(9,507—10 s)	—
6	s	9,5532—10	Außenkante	9,559—10 m	9,558—10 m	9,560—10 mst	—	(9,551—10 ms)
	m	9,5851—10	—	9,591—10 ms	—	9,585—10 m	—	—
8	ss	9,6078—10	—	—	—	9,602—10 ms	—	(9,603—10 s)
	m	9,6252—10	verwaschen	9,626—10 st	(9,625—10 s)	9,626—10 ms	—	—
10	mst	9,6641—10	verwaschen	9,666—10 m	9,669—10 mst	?9,658—10 mst	9,665—10 st	—
	s	9,6977—10	—	9,699—10 st	—	9,698—10 st	?9,674—10 m	—
12	mst	9,7099—10	—	0,710—10 mst	0,715—10 ms	9,713—10 st	9,697—10 ms	—
	m	9,7466—10	—	—	9,750—10 m	(9,713—10 ms)	(9,748—10 s)	—

Es fehlen folgende Interferenzen der Minerale:

Quarz: 9,726—10 s, 9,681—10 ss, 9,737—10 ss.

Muskowit: 9,365—10 st, 8,888—10 mst, 9,235—10 mst, 9,595—10 mst, 9,190—10 m, 9,433—10 m, 9,317—10 ms, 9,341—10 ms,

Biotit: 9,410—10 ms, 9,522—10 ms, 9,543—10 s, 9,680—10 s.

Kaolinit: 8,871—10 st, 9,463—10 st, 9,219—10 m.

Feldspat: fast alle wichtigen Linien.

Tabelle 8.
Darss III C < 1 μ . Ergebnis der Debye-Scherrer-Aufnahme (CuK α -Strahlung).

Nr.	Int.	Gemessene Interferenzen			Interferenzen von Mineralen nach Mehmel [7]				
		$\lg \sin \alpha$		Bemerkungen	Quarz		Muskowit		Biotit
		Innenkante	Außenkante		9,256—10 m	9,190—10 m,	9,219—10 m	9,240—10 st	9,262—10 mst
1 a)	stst	9,0446—10	Innenkante		9,235—10 mst	9,235—10 mst	—	—	—
		9,3170—10		Außenkante	—	9,317—10 ms	—	—	—
1 b)	stst	9,3576—10	geschwärzter Bereich zwischen 2 und 3		9,363—10 stst	—	9,360—10 mst	—	—
	m	9,4470—10			—	mehrere Linien	—	—	—
2	st	9,4683—10	Innenkante		—	—	—	—	—
	mst	9,4827—10			—	—	9,463—10 st	—	—
3	m	9,4470—10	Innenkante		—	9,478—10 st	—	—	—
	s	9,4683—10			—	mehrere Linien	—	—	—
4	m	9,4827—10	Innenkante		9,497—10 m,	—	—	—	—
	s	9,4827—10			9,532—10 m	—	mehrere Linien	—	—
5 a)	m	9,5625—10	Außenkante		9,559—10 m	—	—	—	—
	m	9,5849—10			—	—	9,560—10 mst	—	—
5 b)	m	9,6235—10	breit		9,626—10 st	—	—	9,585—10 m	9,580—10 m
	mst	9,6613—10		sehr breit	9,666—10 m	—	—	9,626—10 ms	—
6	m	9,6959—10	Innenkante		9,699—10 st	—	—	9,658—10 mst	9,664—10 st
	s	9,7057—10			—	9,710—10 mst	—	9,698—10 st	9,697—10 ms
7	s	9,7441—10	Innenkante		9,750—10 stst	—	—	—	—
	st	9,7441—10			—	9,750—10 m	—	—	—
8	m	9,726—10 s	Innenkante		—	—	—	—	—
	s	9,681—10 ss			—	—	—	—	—
9	m	9,669—10 m	Innenkante		—	—	—	—	—
	s	9,625—10 ms			—	—	—	—	—
10	m	9,625—10 ms	Innenkante		—	—	—	—	—
	s	9,625—10 ms			—	—	—	—	—
11	m	9,625—10 ms	Innenkante		—	—	—	—	—
	s	9,625—10 ms			—	—	—	—	—

Es fehlen folgende Interferenzen der Minerale:

Quarz: 9,591—10 ms, 9,726—10 s, 9,681—10 ss, 9,737—10 ss.

Muskowit: 9,888—10 mst, 9,595—10 mst, 9,669—10 mst, 9,557—10 m, 9,341—10 ms, 9,543—10 s, 9,625—10 s, 9,680—10 ss.

Biotit: 8,871—10 st, 9,601—10 ms, 9,715—10 ms.

Kaolinit: 9,031—10 st, 9,342—10 st, 9,476—10 st, 9,713—10 st, 9,674—10 m, 9,632—10 ms, 9,357—10 s, 9,617—10 s.

ringen Intensität unwahrscheinlich ist. Unter der Tabelle sind dann noch diejenigen Interferenzen der reinen Minerale aufgezählt, die auf der Aufnahme nicht gefunden wurden.

Der Film der Aufnahme von Darss III B $< 1 \mu$ zeigt eine starke Allgemeinschwärzung, was auf das Überwiegen amorpher Substanz hindeutet. Ein sehr breiter, verschwommener Ring liegt an der Stelle der Basisinterferenz von Hydrargillit. Die wenigen, sehr schwachen Linien sind mit Kalkspat zu identifizieren. Eine ähnliche, wenn auch schwächere Allgemeinschwärzung des Filmes wurde bei der Tonfraktion aus Darss III C beobachtet.

Die Abschätzung des Mineralgehaltes der Tonfraktionen auf Grund der Röntgenaufnahmen ergab:

Darss III A₂ $< 1 \mu$: Quarz, Glimmer, Kaolinit. Quarz ist in größeren Kristalliten vorhanden.

Darss III B $< 1 \mu$: vorwiegend amorphe Substanz (vielleicht sehr feinkörniger Hydrargillit?), wenig Kalkspat.

Darss III C $< 1 \mu$: Quarz, Glimmer, daneben amorphe Substanz.

Die optische Untersuchung der Tone ergab:

Darss III A₂ $< 1 \mu$: Unter dem Mikroskop sieht man schwach gebliche Flocken mit deutlicher Aggregatdoppelbrechung. In vielen Flocken sieht man Fasern parallel n_y' . Die mittlere Lichtbrechung wurde durch Einbettung in ein Olivenöl-Monobromnaphthalingeschmelz zu $1,565 \pm 0,005$ bestimmt. Beim Drücken auf das Objektglas zerfielen die Flocken und es konnten nun sehr dünne farblose Blättchen beobachtet werden, deren Doppelbrechung nur dann erkennbar war, wenn die Blättchenebene der Mikroskopachse parallel stand. An solchen Blättchen wurde die Lichtbrechung durch Einbettung in das genannte Gemisch annähernd bestimmt. Alle Blättchen zeigten n_a' senkrecht zur Blättchenebene und n_y' in ihr. Die meisten Blättchen

Tabelle 9.

Chemische Zusammensetzung der Fraktionen $< 1 \mu$ aus dem Bodenprofil Darss III.

	A ₂	B		A ₂	B
SiO ₂	47,5	6,0	CaO		3,8
TiO ₂	n. best.	0,7	MgO	{ (1,8) ¹⁾	Spur
Al ₂ O ₃	28,9	34,2	(Na, K) ₂ O . .		(3,1) ¹⁾
Fe ₂ O ₃	11,5	13,3	H ₂ O +	{ 10,4	31,8 ²⁾
MnO. . . .	n. best.	0,0	CO ₂		3,0 ²⁾
			P ₂ O ₅	0,0	4,1

¹⁾ Als Differenz bestimmt.

²⁾ Es wurde nur der Glühverlust = H₂O + CO₂ bestimmt. Der CO₂-Gehalt wurde unter der Annahme berechnet, daß alles CaO als CaCO₃ vorlag.

ergaben $n_a' < 1,568$, $n_y' \sim 1,568$, wenige Blättchen $n_a' \geq 1,568$, $n_y' > 1,568$. Es handelt sich im ersteren Fall wohl um den röntgenographisch nachgewiesenen Kaolinit, im zweiten Fall um Glimmer.

Darss III B $< 1 \mu$: Unter dem Mikroskop sieht man bräunliche, isotrope Flocken. Mittels der an anderer Stelle näher beschriebenen nephelometrischen Methode [8] wurde festgestellt, daß die Substanz keine einheitliche Lichtbrechung besitzt. Die größte Menge hat eine Lichtbrechung zwischen 1,54 und 1,59. In diesem Intervall liegt auch die Lichtbrechung des Hydrargillits (nach eigenen Bestimmungen $n_a = 1,565$, $n_y = 1,589$). Doch ist sicher keine größere Menge Hydrargillit vorhanden, wie man aus der Form der nephelometrisch gemessenen Kurve schließen kann. In den isotropen Flocken sind zahlreiche blättchenförmige Kalkspatkristalle eingebettet. Die Messung von Lichtbrechung und Auslöschungsschleifen ergab, daß es sich um Zwillinge nach (1012) handelt, die nach dem Rhomboeder (0661) blättchenförmig entwickelt sind. Dieser Kalkspat ist nicht etwa erst durch die Behandlung des Bodens mit Wasserstoffsuperoxyd entstanden, sondern man kann ihn auch im unbehandelten Boden beobachten. Ob allerdings die Blättchen nach (0661) die Wachstumsform des Kalkspats im Boden darstellen oder ob diese erst durch die Behandlung des Bodens entstanden, konnte wegen der großen Humusmenge des unbehandelten Bodens nicht entschieden werden, da diese die kleinen Kalkspatkristallchen verbirgt und die genaue Feststellung ihrer Form unmöglich macht.

Chemisch wurden von der Fraktion $< 1 \mu$ aus Darss III A₂ nur SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ und der Glühverlust bestimmt. Erdalkalien und Alkalien konnten wegen der geringen zur Verfügung stehenden Menge nicht bestimmt werden. Ihre Menge ergibt sich aus der Differenz. Von der Fraktion $< 1 \mu$ aus Darss III B wurden SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, P₂O₅, CaO und Glühverlust bestimmt. Die Alkalien wurden nicht bestimmt und sind in der Tabelle als Differenz angeführt. Die Ergebnisse der Analysen sind in der Tabelle 9 zusammengestellt.

Die röntgenographische Analyse ergab als Hauptbestandteile der Tonfraktion von Darss III A₂ Quarz, Kaolinit und Glimmer. Berechnet man die Mengenverhältnisse der Komponenten Quarz, Kaolinit, Muskowit, FeOOH, so erhält man aus der chemischen Analyse folgende Zahlen:

	%		%
Kaolinit	58,4	FeOOH	12,8
Quarz	13,4	Überschüssiges Wasser	0,2
Muskowit	15,2		

In Darss III B $< 1 \mu$ wurde röntgenographisch als einzige sichere kristalline Komponente Kalkspat gefunden. Die Analyse zeigt das

Überwiegen der Sesquioxyde gegenüber der Kieselsäure in dieser Fraktion. Rechnet man alle SiO_2 als Muskowit und faßt man die Bestandteile zu einigen Verbindungen zusammen, so erhält man aus der Analyse folgende Zahlen:

	%		%
Al(OH)_3	45,2	P_2O_5	4,1
FeOOH	14,7	Rest Alkalien	1,5
Muskowit	13,3	TiO_2	0,7
Kalkspat	6,8	Überschüssiges Wasser	13,7

Nach diesen Ergebnissen läßt sich über die Zusammensetzung der Tonfraktionen des Profils Darss III zusammenfassend folgendes sagen: Die Tonfraktion des Bleichsandes A₂ besteht aus kristallinem Material, amorphe Substanz ist höchstens in geringer Menge vorhanden. Der Ton besteht hauptsächlich aus Kaolinit, dazu kommen Quarz und Glimmer. Das Eisen, das nach der Analyse in dieser Fraktion vor kommt, liegt z. T. vielleicht als amorphes Hydroxyd vor. Die Tonfraktion des Ortsandhorizontes B besteht im wesentlichen aus amorpher Substanz. Von kristallinem Material wurde röntgenographisch Kalkspat gefunden. Wahrscheinlich liegt auch noch Glimmer vor. Die amorphe Substanz besteht im wesentlichen aus Aluminium- und Eisenhydroxyden mit überschüssigem Wasser. Es ist mehr Aluminium als Eisen vorhanden. Vielleicht ist etwas sehr feinkristalliner Hydrargillit zugegen. Bemerkenswert ist die Anreicherung der Phosphorsäure in diesem Ton. Die Tonfraktion des Untergrundes besteht aus kristallinem und amorphem Material. Der kristalline Anteil ist aus Quarz und Glimmer zusammengesetzt.

Bereits bei der Besprechung der Korngrößenverteilung der Profilstufen der Profile Darss I und III wurde geschlossen, daß die Fraktionen $< 1 \mu$ im wesentlichen durch die Verwitterung im Boden entstanden sind, da sie im ursprünglichen Sand nur in viel geringerer Menge vorliegen. Die mineralogische und chemische Zusammensetzung der Tonfraktionen läßt nun ebenfalls keinen anderen Schluß zu. Unter dem Einfluß der Verwitterung ist also im Bleichsand Kaolinit neu gebildet worden, außerdem hat sich Eisenhydroxyd abgeschieden. Im Ortsandhorizont sind größere Mengen von amorphem Aluminiumhydroxyd zusammen mit Eisenhydroxyd und Phosphorsäure abgesetzt worden. Ferner hat sich hier Kalkspat gebildet. Von den in den Horizonten A und B neugebildeten Tonteilchen sind geringe Mengen in den tieferen Untergrund C hinuntergespült worden. Die Minerale Quarz und Glimmer sind wohl die Bestandteile der ursprünglich vorhandenen sehr geringen Tonbeimengung des Sandes.

II. Das Bodenprofil von Graal bei Rostock.

1. Beschreibung des Profils.

Nordöstlich von Rostock ist eine flache Mulde im rings verbreiteten Geschiebemergel von feinkörnigen Sanden erfüllt. Dieses Sandgebiet, die sog. Rostocker Heide, reichte vor der Litorinatransgression noch weiter nach Norden und wird heute nördlich durch die Küste begrenzt. Nach Osten hin ist der wahrscheinlich ursprüngliche Zusammenhang mit ähnlichen Sanden des Fischlandes und des Altdarss heute durch Senken mit alluvialen Ablagerungen verborgen.

Der Boden der gesamten Rostocker Heide ist ein stark gebleichter Waldboden mit Ortstein. An der Ostseeküste, unmittelbar westlich des Badeortes Graal bildet der Heidesand ein einige Meter hohes Steilufer. Sturmfluten erneuern hier ständig den Abbruch und verlegen die Küste weiter landeinwärts. Ähnlich wie an der Westküste des Darss bietet das Steilufer ein schönes Profil durch die Bodenbildungen im Sand. Die leuchtenden Farben des aufgeschlossenen Ortsteinbodens haben diesem Küstenteil den Namen „Gelbes Ufer“ gegeben.



Abb. 7. Das Bodenprofil von Graal
(Gelbes Ufer).

Das Bodenprofil, das man hier beobachten kann, zeigt eine viel stärkere Bleichung im A₂-Horizont als die Darsser Profile und eine fest verhärtete Ortsteinschicht. Es wurde deshalb zur Untersuchung ausgewählt, da es interessant erschien, einen extrem entwickelten Bodentyp mit den weniger entwickelten vom Darss zu vergleichen.

Über das Alter der Bodenbildung vom Gelben Ufer bei Graal vermag eine Pollenanalyse Auskunft zu geben, die Engmann an diesem Profil ausführte [9]. Nach freundlicher Mitteilung von Herrn Dr. Engmann, für die ich ihm auch an dieser Stelle herzlich danke, lässt sich folgendes über die Geschichte dieses Bodens aus den Pollenbefunden ableiten: Die Bodenbildung begann in der Laubwaldzeit unter Misch-

waldbewuchs. Die starke Bleichung und Ortsteinbildung setzte aber erst später, wahrscheinlich nach der Vernichtung des Waldes durch menschlichen Einfluß ein, vermutlich in der Zeit als nach der alten Karte von Gottfried Lust (1697) die sog. „Schwanberger Heide“ westlich von Graal unbewaldet war und als Weideland diente. Heute ist das ganze Gebiet vor allem mit Kiefernbeständen bewaldet.

Der Ortsteinboden von Graal ist also wohl von recht jungem Alter. Die starke Bleichung und die Ortsteinbildung sind vermutlich die Folgen einer durch den Menschen verursachten Verheidung des Gebietes.

Das untersuchte Profil von Graal ist in der Abb. 7 wiedergegeben. Im einzelnen ließ sich folgendes beobachten:

- A₀ + A₁** 10 cm: Unter Trockentorflage grauschwarzer, durchwurzelter Sand. Allmählicher Übergang in:
- A₂** 20—50 cm: Bleichsand. Hellgrau bis grauvioletter, locker durchwurzelter Sand. Über dem Ortstein ein dichter Wurzelfilz.
- B₁** 3—5 cm: Ortstein, hart, schwarzbraun, Farbe wie gemahlener Kaffee. Der Ortstein ist nach oben hin sehr scharf begrenzt. Er ist eine unregelmäßig verlaufende Schicht, die tiefe Zapfen bildet, die von Bleichsand und zahlreichen Wurzeln erfüllt sind. Nach unten wird er lockerer und geht allmählich über in:
- B₂** ca. 20 cm: brauner bis gelber Sand, stellenweise verdichtet, aber lockerer als der Ortstein, unregelmäßig braun und heller gefleckt. Allmählicher Übergang in:
- C:** gelblicher, lockerer Sand des Untergrundes, den schmale, braune Bänder parallel der horizontalen Schichtung durchziehen.

Tabelle 10.
Korngrößenverteilung im Bodenprofil Graal.

Radius in μ	A ₂	B ₁	B ₂	C
< 1	1,01	2,00	1,12	1,11
1—10	1,75	0,389	0,196	0,028
10—60	39,5	36,1	46,7	23,3
60—125	52,4	57,8	49,7	70,2
125—250	4,10	3,28	2,09	5,08
250—500	0,936	0,392	0,220	0,230
500—1000	0,192	0,061	0,045	0,006

2. Mineralogisch-chemische Untersuchung.

Wie die Sande der Darsser Profile wurden auch die Proben aus den Profilstufen des Graaler Profils zunächst einige Stunden auf dem Wasserbad mit etwa 6%igem Wasserstoffsperoxyd behandelt, um

den Humus zu verbrennen. Das Wasserstoffsuperoxyd wurde dann durch Kochen entfernt, und nach Zugabe von Ammoniak wurden die Bodenproben in 0,01 n Ammoniaklösung in Atterbergzyllindern geschlämmt. Die Korngrößen bis zu 60μ Radius wurden durch Schlämnen, die größeren durch Sieben getrennt. Das Ergebnis dieser Bestimmungen ist in der Tabelle 10 wiedergegeben.

Es handelt sich also um Sande von recht einheitlicher Korngröße. Die Hauptmenge hat einen Radius von 10 bis 125μ . Der Tongehalt ist am größten im Ortstein B_1 , in den anderen Profilstufen beträgt er etwa 1 %. Die Fraktion $1-10 \mu$ nimmt von oben nach unten deutlich ab. Die Korngrößenverteilung unter 10μ ist in der Abb. 8 flächengetreu dargestellt. Auffallend sind die Minima zwischen 1 und 10μ bei B_1 , B_2 und C. Es ist kaum anzunehmen, daß diese Minima im ursprünglichen Sand vorhanden gewesen sind, da die Sande sehr gut sortiert sind. Die Ursache der Minima wird also wohl die sein, daß die Tonanteile ($< 1 \mu$) der Profilstufen im Verlauf der Verwitterung entstanden sind. Auch der C genannte Horizont ist dann schon von der Verwitterung beeinflußt und nicht mehr der ursprüngliche Untergrund, da er Tonsubstanz enthält, die von oben eingespült oder in ihm entstanden ist. Im Bleichsand A_2 fällt der große Gehalt an der Fraktion $1-10 \mu$ auf, der von dort nach unten gleichmäßig abnimmt. Diese Fraktion besteht in A_2 zum großen Teil aus organisch oder anorganisch abgeschiedener amorphen Kieselsäure, die an Ort und Stelle gebildet wurde, und aus Feldspat, der wie weiter unten näher auseinandergesetzt wird, im Bleichsand aus größeren Feldspäten entstand.

Die organische Substanz der Profilstufen wurde als die Differenz zwischen dem Gewicht der lufttrockenen Sande vor der Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd und dem Gewicht der bei 100° getrockneten Sande nach dieser Behandlung bestimmt. Die Ergebnisse sind folgende:

$A_2 \dots 11,0\%$ $B_1 \dots 7,6\%$ $B_2 \dots 4,1\%$ C . . . 0,95 %

In der Abb. 9 sind diese Zahlen graphisch dargestellt. Man erkennt die schnelle Abnahme der organischen Substanz nach der Tiefe hin.

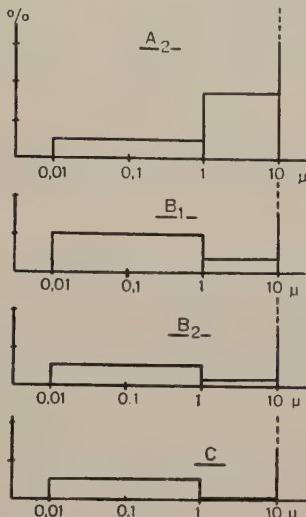


Abb. 8. Die Korngrößen unter 10μ in den Horizonten des Bodenprofils Graal.

Der Säuregrad, der wahrscheinlich in den Bodenhorizonten herrscht, wenn sie vom Niederschlagswasser durchtränkt werden, und der also für die Wanderung der Stoffe im Profil maßgeblich ist, wurde in folgender Weise bestimmt: Je 20 g der unter Luftabschluß feucht aufbewahrten Bodenproben wurden mit 100 ccm destilliertem Wasser versetzt, umgeschüttelt und zwei Tage verschlossen bei gelegentlichem Umschütteln stehen gelassen. Mit dem Folienkolorimeter von Wulff (Lautenschläger) wurden dann die Wasserstoffionenkonzentrationen der Bodensuspensionen gemessen. Die Vergleichs-

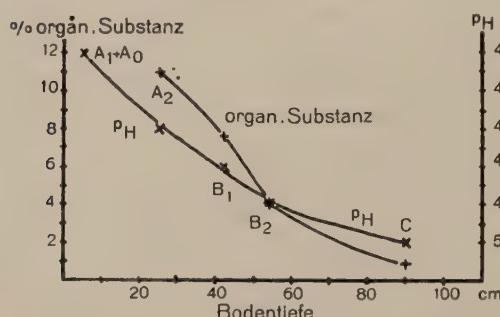


Abb. 9. Die Änderung des Gehaltes an organischer Substanz der Horizonte und des Säuregrades mit der Bodentiefe im Bodenprofil Graal.

und man erkennt die gleichmäßige Abnahme des Säuregrades nach unten hin.

In Kanadabalsampräparaten wurden je 200—400 Körner der Fraktionen $> 1 \mu$ bestimmt und ausgezählt. Die Ergebnisse der Zählungen sind in der Tabelle II zusammengestellt. Die Zahlen sind Kornzahlprozente der betreffenden Fraktion.

Bezüglich der Gruppen Alkalifeldspat, Plagioklas, Glimmer, hochlichtbrechende Minerale, zersetzter Feldspat und Aggregate gilt dasselbe, was über diese Minerale bei der Besprechung der Darsser Profile gesagt wurde.

In der Fraktion $1-10 \mu$ des Bleichsandes A₂ fanden sich viele farblose glatte Blättchen mit geringer Doppelbrechung in der Blättchen-ebene und starker senkrecht zu ihr. Die meisten Blättchen ließen sich nach ihrer Lichtbrechung als heller Glimmer identifizieren, einige erwiesen sich jedoch mit $n_a < 1,568$ und $n_g \sim 1,568$ als Kaolinit. Kaolinit und Glimmer wurden zusammen gezählt.

In derselben Fraktion des Bleichsandes findet sich vor allem die amorphe Kieselsäure. In den anderen Horizonten und Fraktionen kommt sie in geringerer Menge vor. Wie im Profil vom Darss lassen

farbskala war vorher mit einer Glaselektrode geeicht worden. Es ergaben sich folgende pH:

	pH
A ₀ + A ₁	4.0
A ₂	4.4
B ₁	4.6
B ₂	4.8
C.	5.0

Die Abhängigkeit des pH von der Bodentiefe ist ebenfalls in der Abb. 9 dargestellt

sich für eine organische Herkunft dieser Kieselsäure kaum Anhaltspunkte finden. Es überwiegen Splitter und stäbchenförmige Gebilde ohne jede Feinstruktur. Ganz selten findet man einmal eine Diatomeenschale. Häufig sind unregelmäßig hantelförmige Gebilde, die

Tabelle II.

Mineralverteilung in den Korngrößenklassen > 1 μ des Bodenprofils Graal.

A ₂	1—10 μ	10—60 μ	60—125 μ	125—250 μ	250—500 μ
Quarz	20,0	76,0	93,2	83,0	92,8
Plagioklas		1,4	1,0	1,4	0,0
Alkalifeldspat	14,5	17,1	5,9	14,0	5,2
Biotit	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Heller Glimmer	15,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Hochlichtbrechend und Opak	3,0	3,1	0,0	0,0	0,0
Amorphe SiO ₂	47,5	2,2	0,0	0,0	0,0
Gestein	0,0	0,0	0,0	1,6	2,0
Aggregate	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
(Zersetzer Feldspat)	(0,0)	(0,0)	(0,0)	(8,6)	(2,0)
B ₁	1—10 μ	10—60 μ	60—125 μ	125—250 μ	250—500 μ
Quarz	22,6	73,5	80,5	88,8	83,2
Plagioklas		4,4	3,4	1,1	6,3
Alkalifeldspat	12,8	17,8	14,3	10,2	10,5
Biotit	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Heller Glimmer	6,9	0,0	0,0	0,0	0,0
Hochlichtbrechend und Opak	12,8	4,0	1,9	0,0	0,0
Amorphe SiO ₂	10,5	0,4	0,0	0,0	0,0
Aggregate	34,5	0,0	0,0	0,0	0,0
(Zersetzer Feldspat)	(0,0)	(0,0)	(2,8)	(3,6)	(11,6)
B ₂	1—10 μ	10—60 μ	60—125 μ	125—250 μ	250—500 μ
Quarz	30,0	77,0	80,6	78,3	72,9
Plagioklas		3,2	1,9	1,5	3,5
Alkalifeldspat	13,2	16,5	12,6	19,8	23,5
Biotit	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Heller Glimmer	9,6	0,0	0,0	0,0	0,0
Hochlichtbrechend und Opak	8,0	3,2	4,9	0,5	0,0
Amorphe SiO ₂	11,2	0,0	0,0	0,0	0,0
Aggregate	28,0	0,0	0,0	0,0	0,0
(Zersetzer Feldspat)	(0,0)	(1,8)	(1,0)	(6,9)	(13,9)

(Fortsetzung S. 24)

(Fortsetzung der Tabelle II.)

C	1—10 μ	10—60 μ	60—125 μ	125—250 μ	250—500 μ
Quarz }	23,7	74,7	75,8	77,9	94,6
Plagioklas }		5,4	3,0	1,9	2,2
Alkalifeldspat	5,4	17,1	19,7	18,2	3,2
Biotit	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Heller Glimmer	43,4	0,0	0,0	0,0	0,0
Hochlichtbrechend und Opak	15,3	2,9	1,0	0,0	0,0
Amorphe SiO ₂	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Aggregate	11,3	0,0	0,0	0,0	0,0
Gestein	0,0	0,0	0,0	1,9	0,0
(Zersetzer Feldspat)	(0,0)	(2,9)	(4,0)	(3,2)	(3,2)

zwar auch keinerlei Feinstruktur aufweisen, wegen ihrer Form aber doch eine organische Herkunft nicht ganz ausgeschlossen erscheinen lassen.

Auch im Graaler Profil nimmt die Häufigkeit des Quarzes nach kleineren Korngrößen hin ab. Dafür steigt die Menge von Feldspat, Glimmer, hochlichtbrechenden Mineralen und amorpher Kieselsäure. Besonders interessant ist wieder die Verteilung des Feldspates. In der Abb. 10 sind die Feldspatgehalte der Fraktionen graphisch dargestellt. Die größeren Fraktionen ($> 250 \mu$) wurden weggelassen, da in ihnen die Feldspatgehalte sehr stark streuen und sie für die Sande ja nicht von sehr großer Bedeutung sind. Das Diagramm ist wesentlich komplizierter und unklarer als das entsprechende Bild, das vom Profil Darss III erhalten wurde (Abb. 4). Beschränkt man sich zunächst auf die Fraktionen $125-60 \mu$ und $60-10 \mu$, die zusammen etwa 94% der Sande ausmachen, so wird folgendes deutlich: Der Untergrund C hat die höchsten Feldspatgehalte. In beiden Fraktionen ist etwa gleich viel Feldspat. In der Reihenfolge abnehmenden Feldspatgehaltes folgen dann: B₁, B₂, A₂. Der Verlust an Feldspat ist aber nicht in beiden Fraktionen gleichmäßig, sondern die größere Fraktion $125-60 \mu$ der oberen Bodenschichten ist mehr an Feldspat verarmt als die feinere $60-10 \mu$. Der Unterschied der Feldspatgehalte dieser Fraktionen ist am größten im Bleichsand A₂, der auch im ganzen am meisten Feldspat verloren hat. Es sieht also so aus, als ob die größeren Feldspatkörper stärker aufgelöst worden sind als die kleineren Körper. Dies ist aber kaum vorstellbar und widerspricht den Ergebnissen der Laboratoriumsversuche mit Feldspat [10], bei denen festgestellt wurde, daß die Auflösung kleiner Feldspatteilchen schneller erfolgt als die größer. Es besteht also nur die Möglichkeit anzunehmen, daß außer einer Auflösung auch noch ein Zerfall der groben Feldspat-

teilchen zu feinen vor sich geht, die den Feldspatgehalt der feineren Fraktionen erhöhen. Dasselbe wurde ja auch schon im Profil Darss III gefunden. Die Feldspatgehalte der feinsten Fraktion $1-10 \mu$ sprechen auch für diese Ansicht: am meisten feiner Feldspat ist in den oberen Bodenschichten vorhanden. Dabei ist noch zu bedenken, daß der Gehalt der Sande an dieser Fraktion von oben nach unten sehr stark abnimmt ($A_2: 1,75\%$, $B_1: 0,389\%$, $B_2: 0,196\%$, $C: 0,028\%$). Der absolute Gehalt der Sande an feinstem Feldspat nimmt also von oben nach unten sehr stark ab und der große Gehalt des Bleichsandes A_2 an der Fraktion $1-10 \mu$ ist mit auf die Neuentstehung feinen Feldspats in diesem Horizont zurückzuführen.

Daß tatsächlich der Feldspat im Bleichsand neben der Auflösung zu kleineren Teilchen zerfällt, bestätigt auch die mikroskopische Untersuchung. Auch in anderen Horizonten, besonders zahlreich aber im Bleichsand A_2 findet man Feldspatkörper, die auffallend bröckelig aussehen. Im Gegensatz zu den gut gerundeten Quarzen ist ihre Form ganz unregelmäßig ausgefressen und gezackt. Parallel zu Spaltrissen reichen oft tiefe Höhlungen in das Korn hinein, das außerdem oft richtig durchlöchert ist. Solche Körper sind so morsch, daß sie oft unter dem Drucke des Deckglases beim Herstellen der Präparate in viele kleine Körner zerfallen. Die Abb. 11 zeigt ein solches Alkalifeldspatkorn aus dem Bleichsand. Man erkennt die zerrissene Form des Kernes und die rauhe Oberfläche. Die keilförmige Einbuchtung unten verläuft parallel der Spaltbarkeit.

Aus der Korngrößenverteilung und dem Mineralgehalt der Fraktionen wurde der Gesamtmineralgehalt der Profilstufen berechnet. Dabei sind die Tonanteile der Sande nicht mit berücksichtigt, so daß die Summen erst 100 ergeben würden, wenn man die Tongehalte dazu zählt.

In der Zusammenstellung der Tabelle 12 ist die Abnahme des Feldspats von oben nach unten sehr deutlich. In der Abb. 12 ist die Zunahme des Feldspatgehaltes mit der Bodentiefe graphisch dargestellt.

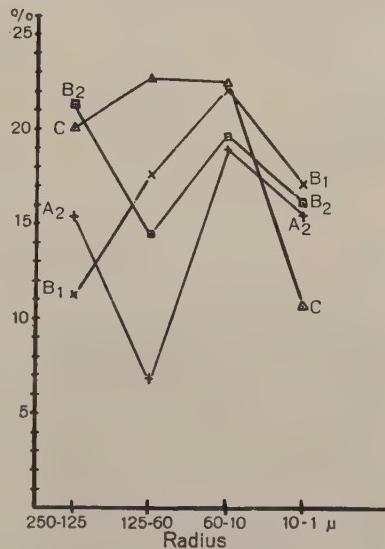


Abb. 10. Die Feldspatgehalte der Fraktionen des Bodenprofils Graal.

Tabelle 12.

Gehalt der Horizonte des Bodenprofils Graal an Mineralen $> 1 \mu$.
(Gewichtsprozente der Gesamtsande).

	A ₂	B ₁	B ₂	C
Quarz	83,46	76,37	77,87	75,79
Plagioklas	1,15	3,64	2,48	3,46
Alkalifeldspat . . .	10,71	15,10	14,45	22,20 18,74
Heller Glimmer . .	0,26	0,03	0,02	0,01
Hochlichtbrechend und Opak	1,27	2,59	3,55	1,38
Amorphe SiO ₂ . .	1,70	0,28	0,02	0,00
Aggregate	0,00	0,13	0,05	0,00
Gestein	0,09	0,00	0,00	0,10
(Zersetzer Feldspat)	(0,37)	(1,79)	(1,51)	(3,65)

Danach hat der Bleichsand rund 10% Feldspat verloren. Es fällt auf, daß die Abnahme des Feldspatgehaltes nicht gleichmäßig erfolgt, in B₂ ist weniger Feldspat als in B₁ vorhanden.

Die einfachste Erklärung ist die, daß die Ummkleidung der Körner im Ortstein durch Humus und anorganische Substanz ihre Auflösung behindert, so daß im darunter liegenden B₂ die Feldspäte stärker angegriffen werden. Wie im Darsser Profil nimmt auch hier die Menge der „zersetzenen Feldspäte“ mit der Tiefe zu.

Die amorphe Kieselsäure nimmt von oben nach unten ab.

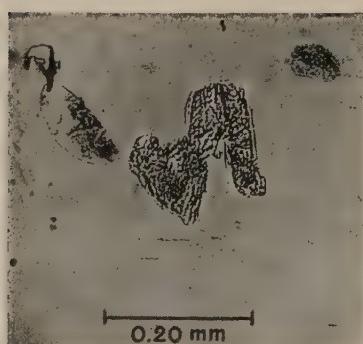
Auffallend sind die Verschiedenheiten im Gehalt an hellem

Abb. 11. Alkalifeldspatkorn aus dem

Glimmer. Es ist dabei zu berücksichtigen, daß in A₂ Glimmer und Kaolinit zusammengenählt wurden. Letzterer ist aber weniger vorhanden und selbst, wenn man ihn abzieht, enthält A₂ immer noch mehr Glimmer als die anderen Horizonte.

In welcher Weise Verwitterung und primäre Unterschiede für den wechselnden Gehalt der Profilstufen an hochlichtbrechenden und opaken Mineralen verantwortlich sind, ist nicht zu entscheiden.

In gleicher Weise, wie beim Profil Darss III beschrieben, wurden die Fraktionen $< 1 \mu$ der Horizonte des Graaler Profiles röntgenographisch, optisch und chemisch untersucht.



Wie in den Tabellen 7 und 8 für das Darsser Profil sind in den Tabellen 13—16 die Ergebnisse der Röntgenaufnahmen wiedergegeben.

Die Filme der Aufnahmen von $B_1 < 1 \mu$ und $B_2 < 1 \mu$ zeigen starke und der Film der Aufnahme von C schwächere Allgemeinschwärzung. Folgende Mineralzusammensetzungen der Tonfraktionen wurden aus den Aufnahmen abgeschätzt:

Graal $A_2 < 1 \mu$: Hauptbestandteile: Quarz, Kaolinit, Glimmer; ferner vielleicht Feldspat.

Graal $B_1 < 1 \mu$: Amorphe Substanz; die kristallinen Hauptbestandteile sind Quarz und Glimmer; ferner vielleicht Böhmit, Kaolinit, Feldspat.

Graal $B_2 < 1 \mu$: Amorphe Substanz; die kristallinen Hauptbestandteile sind Quarz und Glimmer; ferner vielleicht Böhmit.

Graal C $< 1 \mu$: Weniger amorphe Substanz als in B_1 und B_2 ; Hauptbestandteile sind Quarz und Glimmer; ferner vielleicht Böhmit und Feldspat.

Die optische Untersuchung der Tone ergab folgendes:

Graal $A_2 < 1 \mu$: Neben nicht auflösaren Flocken mit deutlicher Aggregatdoppelbrechung sieht man zahlreiche feine Blättchen, die senkrecht zur Blättchenebene deutliche Doppelbrechung zeigen. Die Einbettung in ein Gemisch von Olivöl und α -Monobromnaphthalin mit $n = 1,568$ ergibt, daß es sich um zwei Arten von Blättchen handelt: 1. zahlreiche Blättchen mit $n_a' < 1,568$, $n_y' \sim 1,568$ — wohl Kaolinit. 2. Weniger Blättchen mit $n_a' > 1,568$, $n_y' > 1,568$ = Muskowit. Bei beiden Arten von Blättchen schwingt n_y' in der Blättchenebene und n_a' senkrecht zu ihr. — Ferner sieht man Quarz- und Feldspatkörper, sowie amorphe Kieselsäure in Splittern.

Graal $B_1 < 1 \mu$: Isotrope, bräunliche Substanz, darin eingebettet Kalkspat in unregelmäßigen Körnern, ferner Muskowit- und Kaolinit-

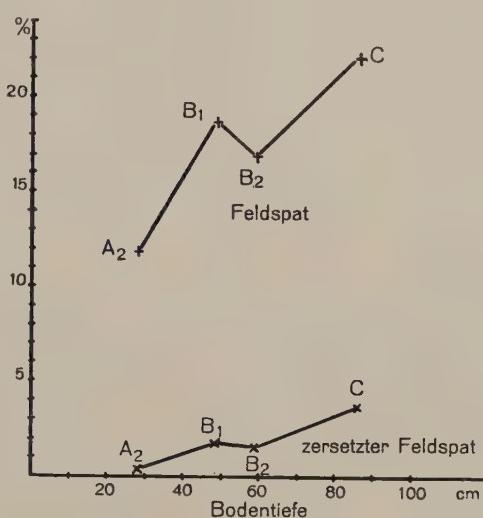


Abb. 12. Die Abhängigkeit des Feldspatgehaltes von der Bodentiefe im Bodenprofil Graal.

Nr.	Int.	$\lg \sin \alpha$	Bemerkungen	Entsprechende Interferenzen von Mineralen nach Mehmel [7].			
				Quarz	Muskowit	Biotit	Kaolinit
1	ms	9,0595—10	verwaschen	—	9,219—10 m	9,031—10 st	—
2 a	st	9,2200—10	Innenkante	—	9,236—10 mst	9,240—10 st	—
2 b	st	9,2523—10	Außenkante	9,256—10 m	—	9,342—10 st	—
3 a	stst	9,3462—10 ⋮	Innenkante	—	—	(9,357—10 s)	9,347—10 ms
3 b	ss	9,3624—10	Außenkante	9,363—10 stst	9,365—10 st	—	—
4	ss	9,3671—10	verwaschen	—	9,360—10 mst	—	9,371—10 stst
5	mst	9,4102—10	breit	(9,410—10 ms)	—	9,463—10 st	9,410—10 mst
6	s	9,4694—10	—	—	(9,497—10 ms)	9,476—10 st	—
7	s	9,4893—10	—	(9,522—10 ms)	(9,524—10 ms)	9,488—10 st	—
8	s	9,5018—10	breit	9,497—10 m	9,515—10 st, 9,526—10 m	—	—
9	s	9,5226—10	—	?	?	—	—
10	m	9,5522—10	breit	9,559—10 m	—	9,551—10 ms	—
11	m	9,5806—10	breit	—	9,585—10 m	9,586—10 m	—
12	mst	9,6219—10	breit	9,626—10 st	(9,625—10 s)	(9,617—10 s)	(9,620—10 s)
13	m	9,6590—10	sehr breit	—	9,685—10 mst	9,664—10 st	—
14	m	9,6931—10	breit	9,699—10 st	—	9,697—10 ms	(6,601—10 s)
15	mst	9,7073—10	breit	—	9,710—10 mst	—	—
16	ss	9,7198—10	—	—	(9,715—10 ms)	9,713—10 st	—
17	st	9,7427—10	breit	—	—	—	—
18	ss	9,7532—10	—	9,750—10 stst	9,757—10 m	9,758—10 ms	—
19 a	m	9,7655—10	Innenkante	—	9,750—10 m	9,768—10 ms	(9,760—10 s)
19 b	m	9,7733—10	Außenkante	—	—	9,775—10 ms	(9,771—10 s)
20	s	9,7833—10	—	9,778—10 ms	(9,776—10 ms)	9,779—10 ms	—
21	ss	9,7920—10	—	9,789—10 m	(9,791—10 ms)	9,792—10 m	—
22	m	9,8031—10	—	—	—	9,807—10 ms	(9,807—10 s)
23	m	9,8094—10	—	9,800—10 mst	—	—	—
24	s	9,8203—10	—	9,815—10 mst	—	—	—
25	m	9,8491—10	—	9,854—10 mst	—	—	—

Es fehlen folgende Interferenzen der Minerale:

Quarz: 9,531—10 m, 9,826—10 m, 9,591—10 ms, 9,726—10 s, 9,737—10 ss, 9,841—10 ss. Muskowit: 9,478—10 st, 8,888—10 mst, 9,595—10 mst, 9,669—10 mst, 9,190—10 m, 9,382—10 m, 9,433—10 m, 9,377—10 ms, 9,341—10 ms, 9,509—10 ms, 9,495—10 s, 9,543—10 s, 9,680—10 s. Biotit: 8,871—10 st, 9,566—10 mst, 9,545—10 m, 9,602—10 ms. Kaolinit: 9,262—10 mst, 9,674—10 m, 9,632—10 ms. Feldspat: fast alle m-, ms- und s-Interferenzen.

Graal $B_1 < 1 \mu$. Ergebnis der Debye-Scherrer-Aufnahme. (CuK_α-Strahlung).
Tabelle 14.

Gemessene Interferenzen				Interferenzen von Mineralen nach Mehmel [7]					
Nr.	Int.	lg sin α	Be-merkungen	Quarz	Böhmit	Muskowit	Biotit	Kaolinit	Feldspat
I	st	9,2460—10	verwaschen	9,256—10 m 9,363—10	—	9,236—10 ms 9,365—10 st	—	9,240—10 st	—
2	stst	9,3640—10	scharf	9,366—10 m	—	9,382—10 m, 9,410—10 ms, 9,433—10 m	9,360—10 ms 9,403—10 st	—	—
geschwärzter Bereich zwischen 2 u. 3				9,410—10 st	—	9,478—10 st (9,495—10 s)	—	9,476—10 st	mehrere Linien 9,478—10 m
3	st	9,4775—10	Innenkante	9,497—10 m	—	9,490—10 m	—	—	—
4a	st	9,4928—10		—	—	9,509—10 ms 9,522—10 ms	9,524—10 ms	9,515—10 st 9,526—10 m	—
4b	mst	9,5331—10	Außenkante	9,532—10 m	—	9,532—10 st 9,593—10 ms	—	—	—
5	ss	9,5967—10	undeutlich	9,591—10 ms	—	—	—	—	—
6a	m	9,6187—10	Innenkante	—	—	9,595—10 ms	9,602—10 ms	—	—
6b	m	9,6324—10	Außenkante	9,626—10 st	—	(9,625—10 s)	9,626—10 ms	(9,617—10 s)	—
7a	m	9,6597—10	Innenkante	—	9,628—10 stst	—	—	(9,633—10 ms)	9,632—10 st
7b	m	9,6726—10	Außenkante	9,666—10 m	—	9,669—10 ms	9,658—10 ms	9,664—10 st	—
8	m	9,7042—10		9,699—10 st	—	—	—	—	—
9	m	9,7149—10		—	9,710—10 m	—	9,698—10 st	—	—
10	m	9,7341—10		(9,737—10 ss)	9,735—10 st	9,710—10 ms	9,715—10 ms	9,713—10 st	9,773—10 ms
II	m	9,7521—10		9,750—10 stst	9,737—10 m	9,752—10 m	9,757—10 m	9,750—10 m	—
12	m	9,7758—10		9,778—10 ms	9,775—10 st	9,776—10 ms	—	(9,775—10 ms)	—

Es fehlen folgende Interferenzen der Minerale:

Quarz: 9,256—10 m, 9,559—10 m, 9,726—10 s, 9,681—10 ss.

Böhmit: 9,151—10 mst, 9,586—10 m, 9,648—10 m, 9,690—10 s, 9,557—10 ss, 9,723—10 ss.

Muskowit: 8,888—10 mst, 9,190—10 m, 9,558—10 m, 9,317—10 ms, 9,341—10 ms, 9,543—10 s, 9,680—10 s.

Biotit: 8,871—10 st, 9,360—10 mst, 9,219—10 m, 9,545—10 m, 9,585—10 m.

Kaolinit: 9,031—10 st, 9,342—10 st, 9,488—10 st, 9,262—10 mst, 9,586—10 m, 9,768—10 m, 9,697—10 ms, 9,758—10 ms, 9,357—10 s.

Feldspat: alle schwächeren Interferenzen.

Tabelle 15.
Graal B₂ < 1 μ. Ergebnis der Debye-Scherrer-Aufnahme (CuK_α-Strahlung).

Interferenzen von Mineralen nach Mehmel [7]

Gemessene Interferenzen			Interferenzen von Mineralen nach Mehmel [7]					
Nr.	Int.	lg sin α	Bemerkungen	Quarz	Böhmit	Muskowit	Biotit	Kaolinit
1	stst	9,2460—10	breit	—	—	—	—	9,240—10 st
2	st	9,3624—10		9,363—10 stst	9,366—10 m	9,365—10 st	9,360—10 mst	(9,357—10 s)
3	mst	9,4752—10	breit	—	—	9,478—10 st	—	9,476—10 st
4	mst	9,5074—10	breit	—	—	9,509—10 ms	—	—
5	s	9,5842—10	breit	9,591—10 ms	9,586—10 m	—	9,585—10 m	9,586—10 m
6	m	9,6244—10	breit	9,626—10 st	9,628—10 stst	(9,625—10 s)	(9,626—10 ms)	—
7	m	9,6641—10	sehr breit	9,666—10 m	9,675—10 mst	9,669—10 mst	9,658—10 mst	9,664—10 st
8	ss	9,7016—10		9,699—10 st	—	—	9,698—10 st	9,697—10 ms
9	m	9,7067—10		—	9,710—10 m	9,710—10 mst	—	9,713—10 st
10	s	9,7252—10	breit	(9,726—10 s)	(9,723—10 ss)	—	—	9,713—10 st
11	m	9,7466—10		9,750—10 stst	? 9,752—10 m	—	9,750—10 m	—
12	s	9,7707—10	sehr breit	9,778—10 ms	9,775—10 st	9,770—10 ms	9,768—10 m	—

Es fehlen folgende Interferenzen der Minerale:

Quarz: 9,257—10 m, 9,407—10 m, 9,532—10 m, 9,559—10 m, 9,681—10 ss, 9,737—10 ss.

Böhmit: 9,532—10 st, 9,734—10 st, 9,152—10 mst, 9,410—10 mst, 9,490—10 m, 9,648—10 m, 9,737—10 m, 9,593—10 ms,

Muskowit: 9,690—10 s, 9,557—10 ss.

9,888—10 mst, 9,505—10 mst, 9,190—10 m, 9,382—10 m, 9,433—10 m, 9,558—10 m, 9,757—10 m, 9,317—10 ms,

9,341—10 ms, 9,410—10 ms, 9,522—10 ms, 9,495—10 s, 9,543—10 s, 9,680—10 s,

8,871—10 st, 9,463—10 st, 9,560—10 mst, 9,219—10 m, 9,545—10 m, 9,498—10 ms, 9,524—10 ms, 9,602—10 ms,

8,715—10 ms.

Biotit: 9,031—10 st, 9,342—10 st, 9,488—10 st, 9,515—10 st, 9,262—10 mst, 9,526—10 m, 9,674—10 m, 9,758—10 ms,

9,617—10 s.

Nr.	Gemessene Interferenzen			Entsprechende Interferenzen der Minerale nach Mehmel [7]						
	Int.	Ig sin α	Bemerkungen	Quarz	Böhmit	Muskowit	Biotit	Kaolinit	Feldspat	
1	stst	9,2418—10	breit	—	—	9,335—10 mst	—	9,249—10 st	—	
2	m	9,3154—10	Geschwärzter Bereich zwischen 1 u. 2	9,256—10 m	—	9,317—10 ms	—	9,262—10 mst	9,263—10 m	
	stst	9,3624—10	Außenkante	—	—	9,365—10 st	—	—	9,310—10 m	
3	stst	9,3624—10	Geschwärzter Bereich zwischen 3 u. 4	9,363—10 stst	9,366—10 m	9,382—10 m	9,360—10 mst	—	—	
4	m	9,4308—10	Außenkante	—	—	9,410—10 ms	—	—	9,371—10 stst	
	st	9,4740—10	—	—	—	9,430—10 m	—	—	9,410—10 mst (9,426—10 ms)	
5	mst	9,4962—10	—	9,497—10 m	—	9,478—10 st	—	9,476—10 st	9,478—10 m	
6	mst	9,5085—10	—	—	—	9,495—10 s	—	—	(9,507—10 s)	
7	s	9,5310—10	verwaschen	9,532—10 m	9,532—10 st	9,509—10 ms	—	—	—	
8	m	9,5561—10	“	9,559—10 m	(9,557—10 ss)	9,558—10 m	9,560—10 mst	—	—	
9	m	9,5851—10	“	—	9,586—10 m	9,595—10 mst	9,585—10 m	—	(9,551—10 ms)	
10	m	9,6268—10	—	9,626—10 st	9,628—10 stst	9,625—10 s	9,626—10 ms	—	(9,590—10 s)	
11	m	9,6553—10	Innenkante	—	—	—	9,658—10 mst	—	9,632—10 st	
12a	m	•	—	9,666—10 m	—	9,669—10 mst	—	9,664—10 st	—	
12b	s	9,6719—10	Außenkante	—	9,675—10 mst	—	9,674—10 m	—	—	
13	s	9,7009—10	—	9,699—10 st	—	9,698—10 st	9,697—10 ms	—	—	
14	mst	9,7105—10	breit	—	9,710—10 m	9,715—10 ss	9,713—10 st	(9,713—10 ms)	—	
15	ss	9,7335—10	Geschwärzter Bereich zwischen 14 u. 15	(9,726—10 s)	(9,723—10 ss)	—	—	—	(9,728—10 ms)	
	ss	9,7335—10	Außenkante	(9,737—10 ss)	9,734—10 st,	—	—	—	—	
16	m	9,7488—10	breit	—	9,737—10 m	—	—	—	—	
17	ss	9,7570—10	—	9,750—10 stst	—	9,750—10 m	—	—	—	
18a	m	9,7681—10	Innenkante	—	9,752—10 m	9,757—10 m	—	(9,758—10 ms)	(9,748—10 s)	
18b	m	•	—	—	—	—	—	—	(9,760—10 s)	
	m	9,7808—10	Außenkante	—	9,775—10 st	9,776—10 ms	—	(9,775—10 ms)	(9,771—10 s)	
19	ss	9,7905—10	—	9,778—10 ms	(9,792—10 ss)	9,791—10 ms	—	—	—	
20	ss	9,8059—10	breit	9,789—10 m	(9,809°—10 s)	—	—	—	—	
21	ss	9,8125—10	—	9,809—10 mst	—	—	—	—	—	
				9,815—10 mst	—	—	—	—	—	

Es fehlen folgende Interferenzen der Minerale:

Quarz: 9,591—10 ms, 9,799—10 ms, 9,681—10 ss.

Böhmit:

Muskowit: 9,151—10 mst, 9,490—10 m, 9,648—10 m, 9,593—10 ms, 9,690—10 s.

Biotit: 9,888—10 mst, 9,190—10 m, 9,341—10 ms, 9,522—10 ms, 9,543—10 s, 9,680—10 s.

Kaolinit: 8,871—10 st, 9,463—10 st, 9,219—10 m, 9,545—10 m, 9,498—10 ms, 9,524—10 ms, 9,601—10 ms.

Feldspat: 9,031—10 st, 9,342—10 st, 9,488—10 st, 9,515—10 st, 9,526—10 m, 9,632—10 ms, 9,357—10 s, 9,617—10 s, 9,347—10 ms, 9,445—10 s, 9,603—10 s, 9,620—10 s, 9,676—10 s, 9,691—10 s, 9,807—10 ms, 9,807—10 s.

Tabelle 17.
Chemische Zusammensetzung der Fraktionen
 $< 1 \mu$ aus dem Bodenprofil Graal.

	A ₂	B ₁	B ₂
SiO ₂	57,8	28,2	27,5
TiO ₂	2,4	1,0	0,4
Al ₂ O ₃	21,1	34,9	33,4
Fe ₂ O ₃	2,3	6,6	7,3
MnO	0,0	0,0	0,0
CaO	1,9	2,0	0,5
MgO	Spür	Spur	Spur
(Na, K) ₂ O	(2,7) ¹⁾	(1,9) ¹⁾	(2,9) ¹⁾
H ₂ O ⁺	10,3 ²⁾	21,8 ²⁾	26,2 ²⁾
CO ₂	1,5 ²⁾	1,6 ²⁾	0,4 ²⁾
P ₂ O ₅	0,0	2,0	1,4

blättchen (letzterer im Verhältnis zum Muskowit und absolut weniger als in A₂) und einige Quarzkörnchen.

Graal B₂ $< 1 \mu$: Isotrope, bräunliche Substanz, die darin eingebetteten Blättchen sind hauptsächlich Muskowit und wenig Kaolinit (letzterer weniger als in B₁), ferner einige Quarzkörnchen.

Graal C $< 1 \mu$: Braune, isotrope Substanz mit darin eingebetteten Muskowitblättchen und Quarzkörnern.

Die Tonanteile der Horizonte A₂, B₁ und B₂ wurden chemisch analysiert. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 17 zusammengestellt. Die Alkalien wurden nicht analytisch bestimmt, sondern nur als Differenzen berechnet. Ferner wurden H₂O und CO₂ gemeinsam als Glühverlust ermittelt. Der CO₂-Gehalt wurde unter der Annahme berechnet, daß alles CaO als CaCO₃ vorlag.

Entsprechend dem röntgenographischen Befund wurde aus der Analyse des Tones von A₂ der Gehalt dieser Fraktion an Muskowit, Kaolinit, Quarz (inkl. amorpher Kieselsäure) berechnet. Die Rechnung wurde so durchgeführt, daß alle Alkalien als K₂O berechnet wurden und der vielleicht vorhandene Feldspat nicht berücksichtigt wurde. Falls noch wesentliche Mengen von Feldspat vorhanden sind, wären der Muskowit- und Quarzgehalt geringer und der Kaolinitgehalt höher. Das Eisen wurde als Fe₂O₃ · H₂O und das CaO als CaCO₃ berechnet. Man erhält dann folgende Zahlen:

¹⁾ Als Differenz berechnet.

²⁾ Es wurde nur der Glühverlust = H₂O + CO₂ bestimmt. CO₂ wurde unter der Annahme berechnet, daß alles CaO als CaCO₃ vorlag.

Graal A₂ < 1 μ.

	%		%
Kaolinit	31,2	Kalkspat	3,4
Quarz u. amorphe K. .	33,0	TiO ₂	2,4
Muskowit	22,8	Rest Wasser	4,7
Al ₂ O ₃ · H ₂ O	2,6		
			100,1

Für die Fraktion < 1 μ des Ortsteins B₁ wurden die Mineralgehalte ebenfalls in Anlehnung an die röntgenographischen Ergebnisse nach den Zahlen der chemischen Analyse berechnet. Alle Alkalien wurden wieder als K₂O gerechnet und dieses wurde insgesamt als Bestandteil des Muskowitzes aufgefaßt. Ferner wurde angenommen, daß der Quarzgehalt gleich dem Muskowitzgehalt ist. Diese Annahme entspricht der Röntgenaufnahme am besten. Das nicht im Kaolinit unterzubringende Al₂O₃ wurde mit Wasser zu Al₂O₃ · H₂O vereinigt. Nur ein Teil dieses Hydroxyds ist kristalliner Böhmit. Folgende Zahlen wurden erhalten:

Graal B₁ < 1 μ.

	%		%
Kaolinit	10,5	Fe ₂ O ₃ · H ₂ O	7,3
Quarz	16,0	Kalkspat	3,6
Muskowitz	16,1	P ₂ O ₅	2,0
Al ₂ O ₃ · H ₂ O	28,9	Rest Wasser	14,5
			99,9

In gleicher Weise wurden die Mineralgehalte der Fraktion < 1 μ des Horizontes B₂ aus der chemischen Analyse berechnet. Bei der Aufrechnung des gesamten Kalis als Muskowitz ergaben sich 24,5 % Muskowitz, übrig blieb nur 16,4 % SiO₂. Da nach der Röntgenaufnahme etwa ebensoviel Quarz wie Muskowitz in diesem Ton enthalten sein sollte, muß diese ganze SiO₂-Menge als Quarz aufgefaßt werden. Für Kaolinit bleibt dann keine SiO₂ mehr übrig. Man erhält folgende Zahlen:

Graal B₂ < 1 μ

	%		%
Quarz	16,4	Kalkspat	0,9
Muskowitz	24,5	P ₂ O ₅	1,4
Al ₂ O ₃ · H ₂ O	28,2	TiO ₂	0,4
Fe ₂ O ₃ · H ₂ O	8,1	Rest Wasser	20,0
			99,9

Aus den Zahlen der letzten Abschnitte und den Ergebnissen der Korngrößenanalyse lassen sich die Gehalte der Profilstufen an den Substanzen berechnen, die in der Korngrößenklasse < 1 μ vorkommen. In der Tabelle 12 sind die Ergebnisse einer solchen Rechnung zusammengestellt. Die Zahlen sind Prozente der Gesamtsande.

Die Tabelle 12 zeigt, daß die Ergebnisse der chemischen Analyse recht gut mit der optischen und mikroskopischen Untersuchung in Einklang zu bringen sind. Zusammenfassend kann man folgendes über die Tonfraktionen des Graaler Bodenprofils sagen: Der Ton aus dem Bleichsand A₂ ist ganz kristallin und besteht aus Quarz, Muskowit und Kaolinit. Unter diesen drei Hauptbestandteilen überwiegt der

Tabelle 18.

Gehalte der Horizonte des Bodenprofiles Graal an Substanzen < 1 μ . In Gewichtsprozenten der Gesamtsande. Berechnet nach den Zahlen der chemischen Analyse.

	A ₂	B ₁	B ₂
Kaolinit	0,31	0,21	0,00
Quarz ¹⁾	0,33	0,32	0,18
Muskowit	0,23	0,32	0,27
Al ₂ O ₃ ·H ₂ O ²⁾	0,00	0,58	0,31
Fe ₂ O ₃ ·H ₂ O	0,026	0,15	0,090
Kalkspat	0,034	0,072	0,010
P ₂ O ₅	0,00	0,040	0,016
TiO ₂	0,024	0,020	0,0045
Rest Wasser	0,047	0,29	0,22

Kaolinit. Ferner ist noch vorhanden amorphe Kieselsäure und amorphes Eisenhydroxyd. Der Ton des Ortsteins B₁ enthält viel amorphe Substanz, die aus Aluminiumhydroxyd mit weniger Eisenhydroxyd und Wasser besteht. Ein Teil des Aluminiumhydroxyds ist wahrscheinlich kristalliner Böhmit. Der übrige kristalline Anteil des Tones besteht aus Quarz, Muskowit und Kaolinit. Letzterer ist hier weniger als im Bleichsand vorhanden. Der Ton des Horizontes B₂ enthält ebenfalls viel amorphes Aluminiumhydroxyd mit weniger Eisenhydroxyd und außerdem Böhmit, Quarz und Muskowit. Kaolinit ist nur äußerst wenig vorhanden. Im Ton des Horizontes C ist auch noch amorphe Substanz von wahrscheinlich der gleichen Zusammensetzung wie in den B-Horizonten enthalten. Die kristallinen Bestandteile sind Muskowit und Quarz. Der Kalkspat ist im Ortstein und die Phosphorsäure in den beiden B-Horizonten angereichert.

Wie im Profil Darss III nimmt also der Kaolinit von oben nach unten stark ab und die wahrscheinlichste Annahme ist die, daß er im Bleichsand gebildet wurde. Das nur z. T. kristalline Aluminiumhydroxyd hat sich im Ortstein und im B₂-Horizont, vielleicht auch noch im C-Horizont abgeschieden. Wahrscheinlich ist es aber in den

¹⁾ Einschließlich amorpher Kieselsäure.

²⁾ Z. T. Böhmit.

tieferen Untergrund nur hineingespült worden. Das Eisenhydroxyd ist zwar auch im Ortstein etwas angereichert — es kommt aber auch noch im Bleichsand vor. Quarz und Muskowit sind wohl die ursprünglichen Komponenten der Tonfraktion. Sie sind ziemlich gleichmäßig im Profil verteilt. Der Ortsteinton enthält wahrscheinlich ebenso wie der Bleichsandton amorphe SiO_2 . Berücksichtigt man dies, so werden die Zahlen für Quarz für alle Profilstufen etwa gleich.

III. Die Verwitterungsvorgänge in den untersuchten Böden.

Die Untersuchung der drei Böden ergab ihren mineralogischen und chemischen Bestand, der in den vorhergehenden Abschnitten ausführlich mitgeteilt wurde. Bei vielen Gelegenheiten konnte auch schon auf die Vorgänge geschlossen werden, die die heute vorliegende besondere Stoffverteilung in den Bodenprofilen hervorgebracht haben. Dies soll nun im folgenden zusammenfassend und ausführlich geschehen. Es wird sich dabei zeigen, daß viele Vorgänge in allen drei Böden in gleicher oder sehr ähnlicher Weise abgelaufen sind. Einige dieser Vorgänge werden sicher von allgemeinster Bedeutung für alle Bodenprofile des Bleicherdetyps sein. Die endgültige Entscheidung darüber, welche Vorgänge die allgemeingültigen sind, ist jedoch erst dann möglich, wenn noch mehr ähnliche Untersuchungen vorliegen.

Von den Abbauvorgängen, die in den untersuchten Böden abliefen, ist die Auflösung des Feldspates am besten zu beobachten. Ein Vergleich der Feldspatgehalte des Bleichsandes und des tieferen Untergrundes ergibt die Feldspatmengen, die durch die Verwitterung zerstört wurden (in % des Gesamtbodens):

	%
Profil Darss I	0,5
Profil Darss III	3,7
Profil Graal	10,3

Die Reihenfolge entspricht dem äußerlich sichtbaren Grad der Bleichung und Ortsteinbildung. Dabei ist in dem am stärksten verwitterten Profil Graal der Plagioklas offenbar stärker zerstört worden als der Alkalifeldspat: 67 % des in C enthaltenen Plagioklases und 43 % des Alkalifeldspates fehlen im Bleichsand. Im Profil Darss III sind Alkalifeldspat und Plagioklas ganz gleichmäßig aufgelöst worden: 36 % des in C enthaltenen Alkalifeldspats und Plagioklases fehlen im Bleichsand. Im Profil Darss I sind die Unterschiede der Feldspatgehalte zu gering als daß man entsprechende Zahlen angeben könnte.

Irgendwelche Pseudomorphosen von sekundären Mineralen nach Feldspat wurden nicht beobachtet und alles deutet darauf hin, daß in den oberen Profilteilen der Feldspat ebenso einer völligen Auflösung

anheimfiel, wie es bei den Laboratoriumsversuchen beobachtet wurde [10]. Die beschriebenen löcherigen und ausgehöhlten Feldspäte im Bleichsand des Graaler Profils sind wahrscheinlich Lösungsformen. Mit der Tiefe nimmt die Wirksamkeit der Verwitterung ab. In den Abb. 5, 6 und 12 wurde die Zunahme des Feldspatgehaltes mit der Tiefe dargestellt. Zweifellos besteht hier ein Zusammenhang mit dem Säuregrad der Profilstufen. Wie es sich aus den Laboratoriumsversuchen ergab, wirken saure Lösungen um so stärker lösend, je saurer sie sind [10]. Im Bodenprofil entspricht also die Abnahme des Säuregrades mit der Tiefe (Abb. 9) einer Zunahme des Feldspatgehaltes.

Bei der Besprechung der Profile Darss III und Graal wurde festgestellt, daß neben der Verminderung der gesamten Feldspatmenge im Bleichsand eine Vermehrung der Menge kleiner Feldspatteilchen gegenüber dem Untergrund auftrat. Man muß dies so erklären, daß die Auflösung der großen Feldspatkörper längs Spaltrissen in das Innere der Körner fortschreitet, so daß diese zu kleineren Körnern zerfallen, die dann weiter aufgelöst werden (s. Abb. 11). Vielleicht spielt auch die Frost sprengung im Oberboden eine Rolle. Hier besteht ein Unterschied gegenüber den vier Ackerböden [3], die im Rostocker Institut untersucht wurden. Es fand sich im oberen Profilteil dieser Böden stets weniger feinster Feldspat als im Untergrund, was darauf zurückgeführt wurde, daß die feinsten Feldspatteilchen im Oberboden schneller aufgelöst wurden als die groben. Die Bodenart dieser Ackerböden ist lehmiger Sand mit einem hohen Anteil an Körnern $< 30 \mu$. Hier lagen also schon vor dem Beginn der Verwitterung zahlreiche kleinere Feldspäte vor. In den untersuchten Bleicherdewaldböden überwiegen bei weitem die groben Feldspäte, die noch Spaltrisse haben und somit dem beschriebenen Zerfall zu kleineren Teilchen unterliegen. Da primär nur außerordentlich wenig kleine Feldspäte vorkommen, wird in solchen Böden auf Sand die Bildung kleiner Feldspäte durch den Zerfall großer Körner sehr deutlich in Erscheinung treten, obwohl natürlich auch die kleinen Körner weiter aufgelöst werden. In feinkörnigeren Böden, wie den vier erwähnten Ackerböden, die weniger grobe Feldspäte enthalten (kleine Feldspäte haben keine oder nur geringe Spaltrisse), und in denen außerdem eine primär vorhandene Menge an feinem Feldspat die neugebildeten Zerfallsprodukte verbirgt, wird der Zerfall grober Feldspäte zu kleinen nicht so augenscheinlich sein, wie die bevorzugte Auflösung der kleinen Feldspäte. Diese Beobachtungen an den Sandböden weisen darauf hin, wie eng der Zusammenhang zwischen physikalischer und chemischer Verwitterung sein kann und wie unberechtigt hier eine scharfe Trennung ist, zu der man so leicht geneigt ist.

Schwierig ist die Frage nach Bedeutung und Herkunft der Gruppe „zersetzter Feldspat“. Im Ackerbodenprofil Bobzin [3] wurden ganz ähnliche Feldspäte gefunden, ihre Menge schien nach unten hin abzunehmen, so daß angenommen wurde, diese Gebilde entstanden im Boden durch die Verwitterung. Bei den untersuchten Bleicherdeböden ist nun der Gehalt an zersetzen Feldspat stets im Untergrund höher als im Oberboden. Es ist nicht möglich zu entscheiden, ob es sich um vor der Bodenbildung zersetzte Feldspäte handelt, die im Oberboden stärker aufgelöst werden als die frischen oder ob die Zersetzung im Boden stattfindet. Im letzteren Fall müßte dieser besondere Zersetzungssprozeß im Unterboden intensiver verlaufen, während im Oberboden die einfache Auflösung überwiegt. Wie im Profil Bobzin kommen die zersetzen Feldspäte vorwiegend als grobe Körner vor.

Die durch den Abbau der Minerale im Oberboden freigewordenen Stoffe wandern in gelöster Form im Profil weiter und geben Anlaß zu verschiedenen Neubildungen. Die Bewegung dieser Stoffe ist entsprechend der Richtung des Niederschlagswassers von oben nach unten gerichtet.

Von ausschlaggebender Bedeutung für Art und Ort der Neubildungen ist die Wasserstoffionenkonzentration und ihre Verteilung im Bodenprofil. Für das Profil Graal wurde die in den Profilstufen wahrscheinlich wirksame Wasserstoffionenkonzentration gemessen (vgl. Abb. 9). Die Fragen, welche Säureanionen den Wasserstoffionen in diesen Böden entsprechen, und wie die Abnahme der Säurekonzentration von oben nach unten zustande kommt, sollen im Rahmen dieser Arbeit nicht behandelt werden. Es sei nur soviel gesagt, daß die Kohlensäure allein nicht imstande ist, so hohe Wasserstoffionenkonzentrationen zu erzeugen, wie sie in den Bodenaufschwemmungen gemessen wurden. Wasser, das mit reinem CO_2 bei Atmosphärendruck im Gleichgewicht steht, hat ein p_{H} von etwa 4,0 und Wasser im Gleichgewicht mit der Atmosphäre ein p_{H} von 5,8. Wenn auch die CO_2 -Konzentration im Boden höher als in der Atmosphäre sein wird, so wird man wohl kaum eine reine CO_2 -Atmosphäre annehmen dürfen. Außer dem CO_2 müssen also noch andere Säureanionen vorhanden sein, die das p_{H} 4 hervorrufen. Für die Säurekonzentration im Boden spielt die Zersetzung der organischen Substanz, die am intensivsten in den obersten Bodenzonen vor sich geht, eine wichtige Rolle.

Der wichtigste Mineralabbau, die Feldspatzersetzung, liefert neben wenig Calcium gelöste Alkalien, Kieselsäure und Aluminium. Von diesen Stoffen scheinen die Alkalien nirgends in wasserunlöslicher Form fixiert zu werden. Sie werden wohl völlig ausgewaschen. Nur im Profil Darss III findet sich im Ton des Ortsandes B ein Alkaliüberschuß, der vielleicht adsorbiert ist.

Die Kieselsäure wird z. T. in amorpher Form im Boden abgeschieden. Dies geschieht im Bleichsand, aber wohl wahrscheinlich auch in den nicht untersuchten allerobersten Bodenschichten. Es scheint als ob bei dieser Kieselsäureabscheidung Lebewesen nicht maßgeblich beteiligt seien, und als ob dieser Vorgang im wesentlichen rein anorganisch verliefe. Doch läßt sich abschließend hierüber noch nicht sagen. Der Bleichsand des Graaler Profils zeigt, daß diese amorphe Kieselsäure ein wesentlicher Bestandteil des Bodens werden kann. Die Hälfte der Fraktion $1-10 \mu$, das sind 1,7 % des gesamten Bleichsandes, besteht aus amorpher Kieselsäure. Die im Profil Darss III gefundenen Kieselblättchen haben wohl mit den bodenbildenden Prozessen nichts

zu tun, wie dies oben schon näher auseinandergesetzt wurde. Sieht man von diesen Gebilden ab, so findet sich auch im Darsser Profil die meiste amorphe Kieselsäure im Bleichsand. Nach unten hin nimmt die amorphe Kieselsäure rasch ab. Dies ist verständlich, da mit größerer Bodentiefe die chemischen Bedingungen für eine Abscheidung der Kieselsäure immer ungünstiger werden. In der Abb. 13 ist die Löslichkeit amorpher Kieselsäure in ver-

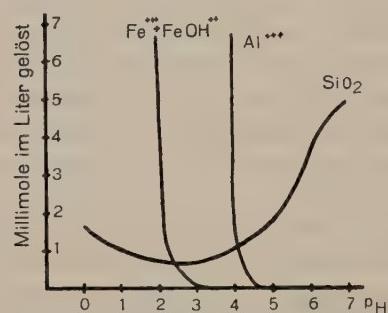


Abb. 13. Die Abhängigkeit der Löslichkeiten von Eisen, Aluminium und Kieselsäure vom pH.

dünnten Säurelösungen in Abhängigkeit vom pH dargestellt [11]. Man erkennt, daß gerade im schwach sauren Gebiet eine geringe Abschwächung des Säuregrades eine Erhöhung der Löslichkeit der Kieselsäure hervorruft. Sickt also eine an Kieselsäure gesättigte Lösung aus dem Bleichsand ($\text{pH} = 4,4$) durch den Ortstein ($\text{pH} = 4,6$) in den tieferen Untergrund ($\text{pH} = 5,0$), so wird diese Lösung entsprechend ihrer abnehmenden Säurekonzentration immer mehr undersättigt an Kieselsäure.

Ein Teil des im Oberboden gelösten Aluminiums bildet im Bleichsand mit Kieselsäure und Wasser Kaolinit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$). Bei der Beschreibung der Profile wurden alle Beobachtungen, die zur Annahme der Kaolinitbildung im Bleichsand führten, ausführlich wiedergegeben. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die röntgenographische, chemische und mikroskopische Untersuchung der Tonfraktionen übereinstimmend ergab, daß in den Bleichsanden der Profile Darss III und Graal am meisten Kaolinit vorhanden war. Im Unterboden von Darss III fand sich kein Kaolinit. Im Profil Graal nimmt die Kaolinitmenge nach unten schnell ab, in 90 cm Tiefe ist kein Kao-

linit mehr vorhanden. Da es sich um einheitliche Sande handelt, ist eine andere Möglichkeit kaum denkbar, als daß der Kaolinit im Boden entstand. Bei den Temperaturen der Erdoberfläche hat sich also im Bleichsand aus den Lösungen der Feldspatverwitterung bei schwach saurer Reaktion (im Bleichsand von Graal wurde p_H 4,4 gemessen) Kaolinit gebildet.

Ein anderer (größerer) Teil des gelösten Aluminiums wird weiter nach unten gebracht. Der Säuregrad der herabsickernden Lösungen nimmt dabei immer mehr ab und schließlich kommt es zur Abscheidung von Aluminiumhydroxyd. Daß man die plötzliche Abscheidung des Aluminiumhydroxyds im Ortsand oder Ortstein einfach als die Neutralisation einer ursprünglich sauren aluminiumhaltigen Lösung während ihres Herabsickerns im Boden verstehen kann, und gar keine komplizierten Vorgänge heranzuziehen braucht, ersieht man aus der Abb. 13. Hier ist die Löslichkeit des Aluminiums in Abhängigkeit vom p_H dargestellt [12]. Man sieht, daß es gerade bei den Wasserstoffionenkonzentrationen, wie sie im Unterboden des Profils Graal gemessen wurden, zur Abscheidung kommen muß (Ortstein: p_H 4,6, B₂: p_H 4,8, C: p_H 5,0). Das Aluminiumhydroxyd wird amorph abgeschieden und scheint nicht leicht zu altern. Das ist merkwürdig, da Aluminiumhydroxyde sonst schnell kristallin werden. Vielleicht wirken hier Humussubstanzen schützend und verhindern die Bildung größerer Kristallite. Im Profil Graal konnte das Vorkommen des sonst nur aus den tropischen Lateritböden und aus Bauxiten bekannten Minerals Böhmit röntgenographisch sehr wahrscheinlich gemacht werden. Im Profil Darss III liegt vielleicht sehr feinkristalliner Hydrargillit als Alterungsprodukt vor.

Eine Überschlagsrechnung ergibt für das Profil Graal, daß von den Bestandteilen des in den Profilteilen A₂, B₁ und B₂ aufgelösten Feldspats folgende Mengen in denselben Profilteilen festgelegt wurden: Etwa 19 % der gelösten Kieselsäure (17 % als amorphe SiO_2 und 2 % als Kaolinit) und etwa 13 % des gelösten Aluminiums (8 % als Hydroxyd und 5 % im Kaolinit). Die Alkalien werden wahrscheinlich völlig weggeführt. Man sieht also, daß die größte Menge der gelösten Bestandteile des verwitterten Feldspats aus dem Boden verschwindet und wahrscheinlich ins Grundwasser gelangt. Nur ein kleiner Teil, etwa 10—20 % wird im Boden durch Neubildungen fixiert. Die Menge des festgehaltenen Aluminiums dürfte vielleicht noch größer sein, da, wie die Röntgenaufnahmen zeigen auch noch im Untergrund C amorphes Aluminiumhydroxyd vorhanden ist.

Die anderen Stoffe, die zu Neubildungen im Boden Veranlassung geben, stammen aus der Verwitterung seltenerer Minerale. Unter ihnen ist zunächst das Eisen wichtig. Man ist leicht geneigt zu glauben,

die braune Farbe des Ortsteins oder Ortsandes sei durch die dort angereicherten Eisenoxydhydrate bedingt. Für die Profile Darss III und Graal ist das sicher nicht der Fall. Die in den Tonfraktionen gefundenen Fe_2O_3 -Gehalte sind — ausgedrückt in Prozent des Gesamt-sandes — folgende:

Darss III	% Fe_2O_3	Graal	% Fe_2O_3
A ₂	0,019	A ₂	0,023
B	0,027	B ₁	0,13
		B ₂	0,066

Die Unterschiede im Eisengehalt der Profilstufen sind also im Darsser Profil gering und auch im Graaler Profil sind sie wohl zu klein um die Farbunterschiede zwischen den einzelnen Horizonten zu erklären. Es liegt zwar zweifellos eine Anreicherung des Eisens im Ort-sand und Ortstein vor, sie ist aber viel geringer als die des Aluminiums und auch im Bleichsand ist noch freies Eisenhydroxyd vorhanden. Die Verteilung des Eisens im Profil wird verständlich, wenn man wieder die Abhängigkeit der Eisenionen vom p_{H} betrachtet.

Die Verhältnisse sind beim Eisen komplizierter als beim Aluminium, da es in zwei Oxydationsstufen vorkommt. Man hat in Lösungen die Ionenarten Fe^{++} und Fe^{+++} zu unterscheiden, hinzu kommt noch das hydrolysierte Ion FeOH^{++} , das in schwachsäuren Lösungen das Ion Fe^{+++} ersetzt. Nach der Zusammenstellung von Cooper [13] ist der beste Wert für das Löslichkeitsprodukt $[\text{Fe}^{+++}] \times [\text{OH}^-]^3 = 10^{-38,6}$. Nach Bray und Hershey (zitiert bei Cooper) gilt für das Gleichgewicht zwischen Fe^{+++} und FeOH^{++} die Konstante $[\text{FeOH}^{++}] \times [\text{H}^+]:[\text{Fe}^{+++}] = 3,7 \cdot 10^{-3}$. Aus diesen Zahlen lässt sich die Abhängigkeit der Sättigungskonzentration vom p_{H} in Lösungen berechnen, die nur dreiwertiges Eisen enthalten. Die Kurve ist in der Abb. 13 dargestellt. Ob außerdem noch 2-wertiges Eisen in Lösung ist, hängt von dem Oxydations-Reduktionspotential der Lösung oder mit anderen Worten vom Sauerstoffgehalt und vom p_{H} ab. Niedriger Sauerstoffgehalt und hohes p_{H} (hohe OH^- -Konzentration) erhöhen das Verhältnis $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{+++}$. Die Berechnung unter Zugrundelegung der Oxydationspotentiale $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{+++}$ und $4(\text{OH})^-/\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ergibt, daß in schwachsäuren Lösungen, die Ferrihydroxyd als Bodenkörper enthalten und die mit der Atmosphäre im Gleichgewicht stehen, die Fe^{++} -Konzentrationen um 5,5 Zehnerpotenzen niedriger sind als die in der Abb. 13 wiedergegebenen Konzentrationen an 3-wertigem Eisen. Erst bei viel geringeren Sauerstoffgehaltenen übertrifft die Konzentration an Ferroionen die an dreiwertigem Eisen.

Der Vergleich der Kurven des Eisens und des Aluminiums ergibt, daß das Eisen bereits bei einem niedrigeren p_{H} als das Aluminium aus

der Lösung als Hydroxyd abgeschieden und als Ion sehr unbeweglich wird. Dem entspricht auch der Befund in den Bodenprofilen. Eisenhydroxyd findet sich bereits in den Tonfraktionen des Bleichsandes, in dem das Aluminiumhydroxyd nicht mehr stabil ist. Die geringen Mengen Eisen, die im Bleichsand in Lösung gehen können, werden beim weiteren Absinken durch Neutralisation der Lösung zum größten Teil abgeschieden, so daß das Eisen z. T. auch noch in größere Bodentiefe gelangt, wo es sich dann anreichert. Möglicherweise ist auch in den oberen Bodenschichten das Oxydations-Reduktionspotential wegen des hohen Humusgehaltes so niedrig, daß hier größere Mengen von zweiwertigem Eisen transportiert werden können. Ebenfalls ist in Betracht zu ziehen, daß das Eisenhydroxyd in Solform im Boden wandern kann, wobei es durch Humussubstanzen vor dem Ausflocken geschützt wird.

Sehr deutlich ist in den Profilen Darss III und Graal die Anreicherung der Phosphorsäure im B-Horizont. Sie entstammt wohl der Zersetzung von Apatit im Oberboden. In welcher Form sie abgeschieden wurde, ist nicht zu entscheiden. Da ihre Anreicherung im Profil der des Aluminiumhydroxyds parallel geht, und da das Aluminium das in der Bodenlösung häufigste Kation sein dürfte, das schwerlösliche Phosphate bildet, ist es nicht unwahrscheinlich, daß die Phosphorsäure im B-Horizont als Aluminiumphosphat abgeschieden wird.

Die Untersuchungen an den Bodenprofilen haben ihrem anorganischen Gehalt gegolten. Nicht berücksichtigt wurden die organischen Bestandteile. Zweifellos sind aber die aus dem Zerfall tierischer und pflanzlicher Körper stammenden Humusstoffe von allergrößter Bedeutung für die Verwitterungsvorgänge im Boden. Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß der augenscheinlichste Unterschied der Horizonte, ihre Farbe, nicht vom Eisengehalt abhängt. Die Färbung muß durch die in den Horizonten enthaltenen Humusstoffe bedingt sein. Man erkennt dies besonders deutlich daran, daß die Sande aller Profilstufen durch die Behandlung mit Wasserstoffsperoxyd ihre charakteristische Farbe verlieren. Der schwarzbraune Ortstein wird dabei hellgelblich. Die Intensität der Farbe ist wiederum nicht von der Menge organischer Substanz abhängig. Wie die Abb. 9 zeigt, nimmt die Menge organischer Substanz im Graaler Profil gleichmäßig von oben nach unten hin ab. Der feste dunkle Ortstein enthält also nicht etwa mehr organische Substanz als der lockere helle Bleichsand. Es muß vielmehr im Ortstein eine besondere Humusart vorliegen, die stärker gefärbt ist und vor allem zusammen mit freiem Aluminiumhydroxyd die Sandkörner zu einer festen Masse verkittet.

IV. Zusammenfassung.

Drei Bleicherdewaldböden aus dem mecklenburgisch-pommerschen Grenzgebiet an der Ostsee werden mineralogisch und chemisch untersucht. Es handelt sich um einen schwach gebleichten, einen mäßig gebleichten und einen stark gebleichten Boden mit Ortstein. Die drei Profile sind auf Sand entwickelt, der primär einen sehr geringen Tongehalt aufweist. Die durch die Verwitterung entstandenen Tonsubstanzen können daher leicht erfaßt werden. Ferner sind die primären Sande Dünensande, die weitgehend homogen sind, so daß Veränderungen im Mineralgehalt der Profilstufen dem Wirken der Verwitterung zugeschrieben werden können. Aus den drei Bodenprofilen ergibt sich übereinstimmend folgendes: Im oberen Bodenteil, vor allem im Bleichsand findet eine Auflösung der Feldspäte statt. Neben der Auflösung des Feldspats erfolgt ein Zerfall der großen Körner zu kleinen Feldspatbruchstücken. Dies wird auf das Fortschreiten der Auflösung längs Spaltrissen und auf Frostspaltung zurückgeführt. Für die Neubildungen aus den gelösten Stoffen ist wie auch für die Auflösung selbst die Abnahme des Säuregrades im Profil von oben nach unten maßgeblich. Im schwachsäuren Bleichsand ($p_H = 4,4$) bildet sich aus Kieselsäure, Aluminium und Wasser Kaolinit, der als Neubildung mikroskopisch und röntgenographisch identifiziert wird. Ferner scheidet sich hier amorphe Kieselsäure ab. Im alkalischeren Bereich des Ortsteins ($p_H = 4,6$) wird Aluminiumhydroxyd zum größten Teil amorph abgesetzt. Sehr wahrscheinlich liegt hier in einem Profil Böhmit vor. Ferner beobachtet man hier eine Anreicherung der Phosphorsäure, des Kalkspats und des Eisens. Die Abscheidungen des Aluminiums, des Eisens und der Kieselsäure im Profil lassen sich mit bekannten Daten über die Abhängigkeit der Löslichkeit dieser Stoffe vom p_H in gute Übereinstimmung bringen. Die größte Menge der im Oberboden gelösten Stoffe wird jedoch nicht im Unterboden festgelegt, sondern völlig ausgewaschen. Insbesondere werden die Alkalien völlig entfernt. Die Färbung der verschiedenen Horizonte ist nicht etwa die Folge der Verteilung des Eisens im Profil, das in den untersuchten Böden nur eine schwache Anreicherung im B-Horizont erfährt, sondern diese ist durch verschiedene Humusstoffe bedingt. Dabei enthält der dunkelbraune Ortstein weniger organische Substanz als der graue Bleichsand.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Gewährung eines Forschungsstipendiums.

Literaturverzeichnis.

1. Correns, Carl, W. und v. Engelhardt, Wolf, Chemie der Erde 12, 1 (1938). (Kalifeldspat). Krüger, G., Chemie der Erde 12, 236 (1939). (Leuzit). Mehmel, M., Chemie der Erde 11, 307 (1937). (Biotit). Tunn, W., Chemie der Erde 13 (1939). (Tremolit). — 2. Noll, W., N. Jb. f. Min. usw., (1935), Beil-Bd. 70, Abt. A, 65. — 3. Correns, Carl W., Schlünz, F. K., Z. f. Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde 44, 316 (1936). v. Engelhardt, W., Chemie der Erde 11, 17 (1937). — 4. Otto, Th., Jahresber. Geogr. Ges. Greifswald 13 (1912). — 5. Weerth, E., Baas, J., Planta 25, 315 (1936). — 6. Mehmel, M., Chemie der Erde 11, 307 (1937). — 7. Derselbe, Fortschr. Mineral., Kristallogr., Petrogr. 23, 91 (1939). — 8. v. Engelhardt, W., Chemie der Erde 11, 17 (1937). — 9. Engmann, vorläufige Mitteilung: Planta 27, 5 (1938). — 10. Correns, Carl W., v. Engelhardt, W., Chemie der Erde 12, 1 (1938). — 11. Correns, Carl W., Chemie der Erde, dieses Heft, (1939). — 12. Scharrer Forschungsdienst 1, 5 (1936). — 13. Cooper, L. H. N., Proc. Roy. Soc. London, B, 124, 229 (1937).

Über das Vorkommen einiger neuer Antimonminerale in Schlesien.

Von Karl Hoehne.

Mit Tafel I.

Zu den sog. strategischen Mineralien, d. h. zu den mineralischen Rohstoffen, die für die Rüstungsindustrie unentbehrlich sind, gehören die Antimonerze. Diese wurden bisher noch in großen Mengen nach Deutschland eingeführt. Bei den Bestrebungen unserer Wirtschaft, sich in jeder Hinsicht vom Ausland unabhängig zu machen, ist es wichtig, sich Klarheit über die Vorkommen von Antimonerzen im eigenen Lande zu verschaffen. In vorliegender Arbeit ist ein kurzer Überblick über die Fundstellen von Antimon in Schlesien gegeben.

Auf den hydrothermalen Erzlagerstätten ist Antimon ein recht verbreitetes Element. So finden sich auch in Schlesien auf den Lagerstätten dieser Art häufig Antimonverbindungen, allerdings meist nur in geringen Mengen. Bei der großen Neigung des Antimons, im Bleiglanz aufzutreten, lag es nahe, schlesische Bleiglanze auf ihren Antimongehalt chemisch-analytisch und erzmikroskopisch zu untersuchen. Hierüber berichtet eine frühere Arbeit (Hoehne 1934). Es ergab sich hierbei, daß alle schlesischen Bleiglanze (45 untersuchte Proben) einschließlich der oberschlesischen — diese nur in Spuren — kleine Mengen Antimon enthalten. Sobald diese 0,4% überstiegen, konnten u. EM. Einschlüsse eines Antimonerzes festgestellt werden. Kleinere mikroskopisch nicht nachweisbare Mengen von Antimon wurden als anomale Beimengungen eines Antimonerzes (Fahlerz?) im Bleiglanz gedeutet. Selbst auf sehr antimonarmen schlesischen Erzlagerstätten, z. B. in den erzführenden Kalkspatgängen der Bergfreiheitgrube, Ober-Schmiedeberg im Riesengebirge konnte Antimon in kleinen, erzmikroskopisch nicht feststellbaren Mengen im Chloanthit (0,3%) und im gediegen Arsen (0,8%) gefunden werden (Hoehne 1936, S. 440, 452).

Ist die geochemische Verbreitung des Antimons in der hydrothermalen Phase der Erzlagerstätten in Schlesien sehr groß, so finden sich makroskopische Mengen von Antimonerzen hier schon etwas seltener. Am häufigsten ist Kupferantimonfahlerz ($\text{Cu}, \text{Ag}_3\text{Sb}(\text{As})\text{S}_3$)

zu beobachten, welches — wie die Formel angibt — bisweilen etwas Arsen und Silber (Neuhaus 1936, S. 261) enthält.

Vorkommen von Antimonmineralien in Schlesien und im sudetendeutschen Teil des Riesengebirges.

a) Antimonsulfosalze.

1. Kupferantimonfahlerz (Tetraedrit) $(\text{Cu}, \text{Ag})_3\text{Sb}(\text{As})\text{S}_3$

Görlitz, Weinberge	(Pe)	Gaablau, „Fridoline“, „Carl“	(T)
Nd. Ludwigsdorf, „Maximilian“	(Pi)	Hermsdorf/Waldenburg, „Prophet“	(T)
Kolbnitz/Jauer, „Max Emil“ [As]	(T)	Silberberg/Eulengebirge	(T)
Ober Leipe/Jauer	(T)	Ebersdorf/Neurode	(T)
Hermannsdorf/Jauer „Eichberg“	(N)	Dittmannsdorf/Schweidnitz	(T)
Haasel/Goldberg, „Stilles Glück“	(T)	Hohgiersdorf/Schweidnitz,	
Kupferberg, „Felix“, „Segen Gottes“ [As]	(T)	„St. Georg“	(H)
Altenberg/Schönau, „Bergmanns-trost“	(T)	Groß Aupa	(H)
Rohnau, „Neues Glück“ [As]	(T)	Rochlitz/Hohenelbe	(Pe)
Gottesberg, „Gottlob“, „Wags mit Gott“, „Egmont“	(T)	Haselbach/Landeshut, „Gold-grube“ [As]	(H)

2. Bournonit CuPbSbS_3

Altenberg/Schönau, „Bergmanns-trost“	(T)	Kolbnitz/Jauer	(N)
Gaablau, „Carl“	(T)		

3. Boulangerit $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$

Altenberg/Schönau, „Bergmanns-trost“	(T)	Gaablau, „Carl“	(T)

4. Stephanit $\text{Ag}_{10}\text{Sb}_2\text{S}_8$

Dittmannsdorf, „Schwarzgraben“	(Pe)	Kupferberg, „Rudolf im Silber-first“	(T)

5. Polybasit $(\text{Ag}, \text{Cu})_9\text{Sb}(\text{As})\text{S}_6$

Kupferberg, „Alt Adler“, „Fride-rike Juliane“	(T)

6. Meneghinit $\text{Pb}_4\text{Sb}_2\text{S}_7$

Beuthen, O/S., „Deutsch-Bleischarley-Grube“	(W)

b) Antimonsulfid: Antimonit Sb_2S_3

Hohgiersdorf/Schweidnitz	(T)	Rochlitz/Hohenelbe	(Pe)
Kupferberg-Rudelstadt	(T)	Ziegenrücken/Riesengebirge	(Pe)
Wartha bei Glatz	(T)	Schatzlarloch/Riesengebirge	(Pe)
Reichenstein/Schlesien	(B)	Oberweißtritz „Beate“	(S)

Beifolgende Tafel gibt eine Zusammenstellung der bisher in Schlesien und im benachbarten sudetendeutschen Riesengebirge beobachteten Vorkommen von Antimonmineralien in makroskopischen

Mengen. Die in Klammern gesetzten Abkürzungen verweisen auf die Angaben in der Literatur.

Alle diese Antimonerze: Tetraedrit, Bournonit, Boulangerit, Stephanit, Polybasit, Meneghinit und Antimonit kommen in Schlesien nur in geringen Mengen und meist nur als mineralogische Seltenheiten vor mit Ausnahme von Antimonfahlerz, das in der Umgebung von Hermannsdorf bei Jauer (Neuhaus 1936) und in Altenberg bei Schönau an der Katzbach (hier neben Bournonit und Boulangerit) etwas reichlicher vertreten ist.

Im Jahre 1919 wurde nun auf der Grube Evelinenglück in Rothenzechau, Kr. Landeshut in Schlesien ein gangförmiges Vorkommen von Antimonerz entdeckt und auf den Namen „Hoffnung“ eingemutet. In den Bergwerksakten der Gewerkschaft ist hierüber folgende Eintragung zu finden:

„Es wurde im südwestlichen Teile der IV. Tiefbauscholle in dem sog. E-Mittel, 5 m von dem Ortsstoß beginnend, und sich 2,5 m nach NNO fortsetzend, ein 6—18 cm in der Firste noch zu sehender Antimonglanz vorgewiesen, dessen Lage auf der zu der Fundesfeststellung verhandlung genommenen Skizze richtig dargestellt ist. Der Bergrevierbeamte hat dieses und sodann folgendes festgestellt:

Das Antimonvorkommen tritt auf einer Gangspalte auf, die sich an die Gangspalte des E-Mittels anschließt. Die Gangmasse ist Quarz, zerriebener Gangschiefer, Kalksilikate und als Erz zuerst Arsenikiese. Diese verschwinden allmählich, und dafür setzt Antimonerz ein. Nach etwa 2,5 m streichender Länge und 0,10 m Mächtigkeit verschwindet das Antimonerz (Antimonglanz) und im Hangenden legt sich wieder eine Schnur Arsenikies von 2 cm Mächtigkeit an, die nach 0,75 m streichender Länge ebenfalls wieder verschwindet, um Kalksilikaten und zum Schluß reinen Kalken Platz zu machen. Das Antimonerz(-glanz)-Vorkommen steht noch in der Firste an, und wurden daselbst Fundproben entnommen.“

Zum ersten Male hat dieses Vorkommen von Antimonglanz Petrascheck (1933, S. 26) in der Literatur erwähnt, ohne es jedoch zu untersuchen. Durch das freundliche Entgegenkommen von dem Betriebsleiter der Gewerkschaft Evelinenglück, Herrn Dipl. Ing. Herpel, von welchem ich eine Anzahl Erzproben erhielt, war es möglich, das Erz einer chemisch-analytischen und erzmikroskopischen Untersuchung zu unterziehen.

Bei makroskopischer Betrachtung der vorliegenden Erzproben gewahrt man radialstrahlige Aggregate eines bleigrauen, silberglänzenden Erzes, von etwa 20—30 mm Durchmesser. Schon mit bloßem Auge ist bisweilen eine deutliche Vertikalstreifung der einzelnen Erznadeln erkennbar. Seltener findet sich das Erz in dünnen Platten von

0,5 mm Stärke abgesondert. Bei näherem Zusehen beobachtet man zwischen dem grauen Erz röthliche Partien ($\varnothing 10-15$ mm) eines rötlich glänzenden Erzes in ebenfalls radialstrahliger Absonderung. Die vorliegenden Erzstufen lassen erkennen, daß es sich hier um ein gangförmiges Erzvorkommen handelt. Die Gangart besteht nach chemisch-qualitativer Prüfung aus teils dunkel teils hell gefärbtem Quarz; daneben findet sich Karbonat, in der Hauptsache Kalkspat. Das Nebengestein ist ein Kalksilikatgestein, das Chlorit und mitunter etwas Granat enthält.

Die quantitative Analyse des silbergrauen Erzes ergab:

Sb	52,19 %	Sn	0,10 %	Cu	Spuren
As	Spur	S	20,84 %	Zn	„

Der Rest von etwa 27 % besteht aus Gangart (Quarz und Karbonat). Rechnet man nach Molprozenten, so erhält man folgendes Verhältnis:

$$\text{Sb:S} = 0,4285 : 0,6500. \quad \text{Sb:S} = 1:1,517,$$

welches mit hinreichender Genauigkeit der Formel Sb_2S_3 entspricht. Der etwas höhere Gehalt an Schwefel erklärt sich aus geringen Beimengungen von anderen Sulfiden (s. u.).

Die Analyse des rötlichglänzenden Erzes zeigte folgendes Ergebnis:

Sb	34,75 %	Sn	0,12 %	Fe	7,88 %
As	Spur	S	18,05 %	Zn	Spuren

Der Rest von etwa 39 % entfällt auf Quarz und karbonatische Gangart. Nach Molprozenten ergibt sich:

$$\begin{aligned} \text{Sb:S:Fe} &= 0,2853 : 0,5630 : 0,1411 \\ \text{Sb:S:Fe} &= 1 : 1,978 : 0,500; \end{aligned}$$

Dieses entspricht in Annäherung der Formel FeSb_2S_4 .

Bemerkenswert ist das Auftreten von kleinen Mengen Zinn in beiden Erzen in mikroskopisch nicht feststellbarer Form. Dieses in Schlesien i. a. selten vorkommende Element konnte bisher in geringen Mengen auf Lagerstätten in der Nähe des Riesengebirgsgranitkontakte in Zinkblenden, Kupferkiesen, Bleiglanzen, Fahlerzen, Speiskobalten und Chloanthiten nachgewiesen werden (Hoehne 1934, S. 220 ff., 1936, S. 440, 464, 466).

U.E.M erscheint in der Hauptsache ein weißes, gut reflektierendes stark anisotropes Erz. Es ist mit dem oben erwähnten silbergrauen Erz identisch und nach den festgestellten Merkmalen und dem Analysenbefund (s.o.) **Antimonglanz** (Sb_2S_3). Die nadelige Struktur ist unterm Mikroskop gut erkennbar. Die Nadeln zeigen bisweilen leicht gewellte Formen als Anzeichen einer geringen mechanischen Bean-

spruchung. In diesem Erz finden sich mitunter teils eckige, teils gerundete Relikte von Zinkblende und Kupferkies (\varnothing 0,008—0,012 mm), daneben kleine teils rundliche, teils gezackte Einschlüsse (\varnothing 0,003 bis 0,010 mm) eines leuchtend weißen, gut polierbaren, deutlich anisotropen Erzes mit sehr hohem Reflexionsvermögen. Nach diesen Merkmalen und der Mineralparagenese sind die tröpfchenförmigen Einschlüsse als **gediegen Antimon** (Sb) anzusprechen und wohl als Entmischung aus dem Antimonglanz zu deuten.

Die nach qualitativer Prüfung als Quarz bestimmte Gangart erscheint u.EM dunkel und wird von Bruchrissen durchzogen, in welche das Erz eindringt. Dieses ist demnach jünger als Quarz. In den mittleren Teilen des Ganges findet sich stellenweise eine leichter polierbare u.EM.¹⁾ anisotrop und etwas heller erscheinende Gangart mit deutlicher Spaltbarkeit und niedrigerem Relief. Nach qualitativer Prüfung ist dies Kalkspat (CaCO_3). In ihm erscheinen oft zahlreiche Nadeln von Antimonglanz ($2 \times 0,2$ mm) mit teils korrodierten Umrissen. Das Erz ist also älter als die karbonatische Gangart.

An den Antimonglanz grenzen bisweilen größere Partien eines u.EM, rötlichbraun erscheinenden, mäßig reflektierenden Erzes. Es ist ein wenig härter und etwas weniger gut polierbar als Antimonglanz. Bei +N zeigt es sehr hohe Anisotropieeffekte und einen lebhaften Reflexionspleochroismus: braunrosa-grauweiß. Auf Grund dieser Merkmale und nach dem Analysenbefund ist das Erz **Berthierit** (FeSb_2S_4). Es grenzt oft in glatten, geraden, seltener in rundlichen und meist uncharakteristischen Umrissen an Antimonglanz, welche ein genaues Altersverhältnis der beiden Erze untereinander nicht ermitteln lassen. — Berthierit dürfte danach zu etwa derselben Zeit wie Antimonit gebildet sein. Auch er erscheint meist in nadeligen Aggregaten, zuweilen mit Antimonit orientiert verwachsen.

Hierach ergibt sich folgendes Bild für die Altersfolge der Erze und Gangarten:



Berthierit und gediegen Antimon sind damit erstmalig für Schlesien festgestellt^{1).}

Schon früher wurde auf Ähnlichkeiten im Stoffbestand der Erzlagerstätten des Freiberger Reviers und des Rothenzechauer Vorkommens hingewiesen (Kleine Zinnmengen im Bleiglanz; vgl. Hoehne 1934, S. 254). Auch die oben beschriebene Mineralparagenese der Antimonerde — insbesondere der sonst nur selten vorkommende Berthierit — lässt Ähnlichkeiten mit Erzgängen des Freiberger Reviers erkennen.

¹⁾ Diese Untersuchungen wurden mit Hilfe des Erzmikroskops MOP von der Firma Leitz, Wetzlar, ausgeführt.

So kommt z. B. Berthierit in Bräunsdorf bei Freiberg/Sa. vor. Auch in Příbram in Böhmen finden sich u. a. dieselben Antimonerze (Antimonglanz, gediegen Antimon, Berthierit) wie in Rothenzechau.

Die geringe Ausdehnung des Rothenzechauer Vorkommens von Antimonerzen lässt nach den bisherigen Beobachtungen einen Abbau derselben allein nicht lohnend erscheinen. Da jedoch hier außerdem noch Arsen- und Kupfererze in abbauwürdigen Mengen vorhanden sind, wäre an eine spätere Mitverwendung auch der Antimonerze nach Wiederaufnahme der Grube zu denken.

Waldenburg, den 22. Juli 1939.

Literaturverzeichnis.

Berg, G., Die Erzlagerstätten der nördlichen Sudeten, Abh. d. Preuß. Geol. Landesanstalt, Berlin 75 (1930) = **B.** — Hoéhne, K., Quantitativ-chemische und erzmikroskopische Bestimmung von Arsen, Antimon, Zinn und Wismut in vorwiegend schlesischen Bleiglanzen, Chemie der Erde 9, 220ff. (1934). — Derselbe, Über einige Arsen-, Nickel-, Kobalt-, Silber-, Wismut- und Uranerz-führende Kalkspatgänge der Grube Bergfreiheit zu Oberschmiedeberg im Riesengebirge, Chemie der Erde 10, 423ff. (1936) = **H.** — Neuhauß, A., Über Vorkommen von Kupfererz-führenden Spateisensteingängen im östlichen Boberkatzbachgebirge (Schlesien), Chemie der Erde 10, 247ff. (1936) = **N.** — Petrascheck, W. E., Die Erzlagerstätten des schlesischen Gebirges, Archiv für Lagerstättentforschung, H. 59, Berlin 1933 = **Pe.** — Pietzscheck, K., Die geologischen Verhältnisse der Oberlausitz zwischen Görlitz, Weißenberg und Niesky, Z. d. deutsch. Geol. Ges. 1909 = **Pi.** — Sachs, A., Die Bodenschätze Schlesiens, Leipzig 1906 = **S.** — Traube, H., Die Minerale Schlesiens, Breslau 1888 = **T.** — Wernicke, F., Die primären Erzmineralien der Deutsch-Bleischarley-Grube bei Beuthen O/S., Archiv f. Lagerstättentforschung 53 (1931) = **W.**

Tafelerklärung.

Tafel I.

Abb. 1. Rothenzechau; Berthierit (weiß) schwarzpunktiert erscheinend; rechts Antimonglanz (glatt weiß); dazwischen karbonatische Gangart (schwarz); Links längliche Quarzkörper (dunkler). Vergr. 100 fach.

Abb. 2. Rothenzechau; Links Berthierit, feinnadlig (weiß); rechts Antimonglanz, grobnadelig; dazwischen karbonatische Gangart (schwarz). Vergr. 100 fach.

Abb. 3. Rothenzechau; Antimonglanz (grau); rechts und links davon Gangart (schwarz); Mitte: gediegen Antimon (weiß), hier in ausnahmsweise großen, gezackten Einschlüssen. Vergr. 175 fach.

Abb. 4. Rothenzechau; Berthierit (weiß), durch dazwischen liegende Gangartteilchen schwarz getupft erscheinend; in der Mitte, an der Seite links und oben Antimonglanz (etwas dunkler); rechts Karbonat (schwarz). Vergr. 100 fach.

Die Entstehung des Chlorits aus einer kolloidalen, späthydrothermalen Phase.

1. Teil. Die grünen jaspisähnlichen Massen aus den Andesiten von Săbișea, Valea Bradului, und von Capnic in Siebenbürgen.

Von **E. Stoicovici**, Cluj-Klausenburg (Rumänien) und
S. von Gliszczyński, Göttingen.

Mit 7 Abbildungen im Text.

Die hier behandelten jaspisähnlichen Massen bestehen in der Hauptsache — soweit von den mineralischen Beimengungen abgesehen wird — durchweg aus Quarz von kryptokristallinen Dimensionen. Sie bilden teils poröse und lockere, teils jaspis- bis hornsteinähnliche Partien von mikroskopischer Größe bis zu Dimensionen großer Gesteinsblöcke im Gefolge von Eruptiven, so in erster Linie von Andesiten nachtertiären Alters. In diesem ersten Teil kommen zur Besprechung die Vorkommen von der Valea Bradului-Săbișea und von Capnic (Kapnik). Das Vorkommen der Valea Bradului ist am südwestlichen Rande des Guttingebirges gelegen, also im nordwestlichen Teile Rumäniens, und hier zu beiden Seiten der Valea Bradului.

Die Gegend ist durch eine sehr reiche hydrothermale Tätigkeit gekennzeichnet. So gehören z. B. der hydrothermalen Phase die bereits seit dem Mittelalter erschlossenen Gruben von Baia Mare (Nagybánya) und Baia Sprie (Felsőbánya) an, die auf Gold und Silber, dann aber auch die von Baia Sprie auf Blei, Zink und Kupfer ausgebeutet wurden. Es lag nun nichts näher, als auch für die jaspisähnlichen Massen eine hydrothermale Entstehung zu vermuten oder sie jedenfalls in Zusammenhang mit der hydrothermalen Phase zu bringen.

Das feste grüne Material ist entweder vollkommen gleichmäßig gefärbt und ist dann plasmaähnlich, oder es zeigt Fluidalstruktur, die zuweilen von Partien mehr oder minder intensiver Färbungen wolkiger Bildungen abgelöst wird; auch breccienartige Strukturen wurden häufig aufgefunden. Die Farbe des Materials wechselt mit dem Chemismus von hellgrün bis tiefdunkelgrün. Teilweise bildet das Gestein

recht beträchtliche Massen von muschligem Bruch und erreicht dann fast die Härte von Quarz; diese festeren Partien haben ein spezifisches Gewicht von $2,578 \pm 0,001$ (nach der Schwebemethode bestimmt), also bedeutend niedriger als reiner Quarz ($d = 2,65$). Allerdings handelt es sich auch hier nicht um ein ausgesprochen kompaktes Material, sondern vielmehr um ein nicht ganz dichtes Aggregat verschiedener mineralischer Komponenten und merklicher Porösität, was besonders bei der Bestimmung des spezifischen Gewichtes auffällt, da sich hier fortschreitende Veränderungen des Gleichgewichts ergeben; ebenso weist die Änderung der Farbnuance nach dem Wässern und Trocknen, die sich erst bei völliger Austrocknung zum ursprünglichen Farbton allmählich zurückbewegt, darauf hin, daß das Material porös ist und mithin die Angabe des spezifischen Gewichtes zu niedrig ausgefallen ist.

Anschliffe der festeren Varietät ergaben leicht polierbare schöne Oberflächen; es scheint möglich, daß das Material in seinen reineren Partien — den lichteren wie auch den intensiv gefärbten — zu Schmuckstücken oder ganz allgemein zu kunstgewerblichen Gegenständen verarbeitet werden kann.

Die lockeren Massen weisen zumeist dunkelgrüne Farbtönungen auf und erreichen vielfach erdiges Aussehen. Diese Partien enthalten fast immer — gegenüber den festen Varietäten — beträchtliche Mengen Pyrit. Diese lockeren Gemenge sind aber keinesfalls etwa als Verwitterungsprodukte der jaspisähnlichen Massen anzusehen; denn das harte, wenn auch poröse andesitische Gestein mit seinen Plagioklasen ist vollkommen frisch, und nur in den Poren des Gesteins kommt das aufgelockerte Material vor, aber auch längst nicht in allen, was allein schon eine Verwitterung ausschließt. Man kann hier von einer Art konkretionärer Einlagerung innerhalb des andesitischen Gesteins sprechen. Bei größeren Handstücken des mehr lockeren Materials allein konnte der Einfluß einer Verwitterung bis zu einer Tiefe von 3 mm festgestellt werden; die Stütze erhalten dann eine gelblichbraune Schale, und in dieser wiederum zeigen die eingestreuten Pyrite nur an der äußersten Oberfläche geringfügige Verwitterungen zu Limonit. Sonst sind die Pyrite völlig frisch mit stark glänzenden Kristallflächen. Wahrscheinlich hängt die lockere Beschaffenheit dieser Partien mit inneren Bedingungen des andesitischen Gesteins selbst zusammen, also hier in Abhängigkeit von der Größe der Poren und von der mineralischen Zusammensetzung des Füllmaterials.

Die Abb. 1 zeigt eine Abart des grünen Materials von einer Beschaffenheit etwa als Mittelglied zwischen der festen Art und der lockrigen Masse, eingebettet als Infiltration in eine recht poröse und reichlich Pyrit enthaltende Andesitmasse aus der Umgebung vom Dorf Săbișea in der Valea Bradului (Rumänien). Innerhalb der gut

erkennbaren Fluidaltextur sind noch Reste von Andesit eingeschlossen neben Pyrit. Der fluidalen Textur läuft eine zonare Färbung parallel.

Mikroskopisch konnten folgende Mineralien oder Bestandteile sowohl in den kompakten wie auch in den aufgelockerten Teilen der grünen Massen festgestellt werden: Quarz, amorphe Grundmasse, Augit, Pyrit und Chlorit (Klinochlor, gelegentlich auch Pennin).

Quarz.

Der Quarz bildet den Hauptbestandteil der jaspisähnlichen Massen als winzige, grünlich-gelbe allotriomorphe Kristalle von höchstens 0,0005 mm Durchmesser. Was die grünliche Färbung der Quarz-



Abb. 1. Zonar struierte und zonar gefärbte Partien der jaspisähnlichen Masse in porösem Andesit von der Valea Bradului, beim Dorf Săbișea, Bezirk Satu Mare (Rumänien).

Aufgenommen mit der Lupe in natürlichem Licht. Vergrößerung 5:1.

kriställchen bedingt, kann nicht mit Sicherheit geschlossen werden; wahrscheinlich liegt hier ein optischer Effekt vor, dergestalt, daß dünne Chlorithäutchen die einzelnen Quarzkörnchen umhüllen. Daneben sieht man im Dünnschliff dünne Partien von ungefärbten Quarzaggregaten von etwa 0,001—0,06 mm Durchmesser bei mitunter beträchtlicher Längserstreckung. Diese feinen Quarzadern durchziehen das grüne Material im allgemeinen ohne erkennbare Vorzugsrichtung, wobei eine Störung der Fluidal- oder sonstigen Struktur in einigen Fällen aufgefunden wurde. Man wird also wohl zwei Generationen von Quarz annehmen müssen, eine ältere, die sich aus einer vielleicht gelartigen Substanz gebildet hat, wobei die unruhige, durch Viskosität erzeugte Schlierenstruktur erhalten blieb, und eine jüngere, deutlich

heller gefärbte, die längs schmalen Klüften oder SchrumpfungsrisSEN des grünen Materials erfolgte. Wenn man will, kann man u. d. M. noch eine mittlere Generation erkennen, mit merklichen Anklängen an die erste Abart, was Farbe und Anordnung der einzelnen Quarzkriställchen betrifft. Die Abb. 2 zeigt eine solche Generationenfolge, beobachtet an grünen plasmaähnlichen Partien aus dem Andesit von der Valea Bradului beim Dorf Săbișea im Bezirk Satu Mare (Rumänien). Wahrscheinlich sind die grünen Quarze als erste Generation durch Kristallinwerden aus einer Gelmasse entstanden, ebenso die

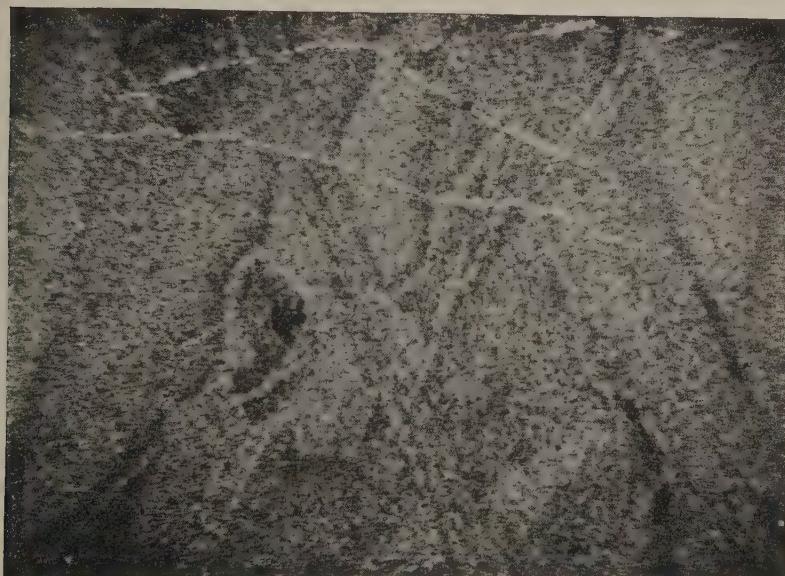


Abb. 2. Grüne Quarzaggregate aus plasmaähnlichen Partien des Andesits von der Valea Bradului beim Dorf Săbișea, Bezirk Satu Mare (Rumänien) als erste und zweite Generation und ungefärbte Quarzäderchen als jüngste Generation.
Vergrößerung 500:1. Nicols x.

etwas heller grünen Quarze etwa durch Umkristallisieren, während die jüngste Generation als Zufuhr von außen zu deuten wäre. In der Abb. 2 erkennt man überdies noch ein wenig Pyrit.

Amorphe Grundmasse.

Die amorphe Grundmasse erscheint als kleinste Inselchen zwischen den winzigen Quarzkristallen. Zuweilen werden als Seltenheit auch größere Partien von amorpher Grundsubstanz angetroffen. Die Farbe dieser ist die gleiche wie die der grünen Quarze der ersten Generation. Es gelang indessen nicht, so große Teilchen aus den Schliffen heraus-

zupräparieren, daß die Bestimmung des Brechungsexponenten vorgenommen werden konnte. In den Schliffen konnte nur der relative Brechungsexponent der amorphen Grundmasse gegen Quarz selbst mit Hilfe der Beckeschen Linie ermittelt werden; er muß bedeutend niedriger als ω von Quarz sein. Auf Grund der aufgefundenen Minerale innerhalb der jaspisähnlichen Massen kann die amorphe Grundsubstanz nur SiO_2 -Gel sein. Auch nur leiseste Andeutungen von amorpher Grundmasse kommen bei den Bildwiedergaben kaum zum



Abb. 3. Umkristallisierter Quarz aus einer mit Chlorit und Pyrit verunreinigten schlierigen, ursprünglich amorphen SiO_2 -Masse. Săbișea, Valea Bradului (Rumänien). Vergrößerung 200:1.

Ausdruck, sie sind aber dem Beobachter auffällig, und gerade diese amorphen Reste — wenn wir uns so ausdrücken dürfen — führen zu der Annahme, daß, auch gestützt auf die Schlierenstruktur, eine ursprünglich gel- bzw. solartige Masse in die Hohlräume des ohnehin schon stark porösen Gesteins hineindiffundiert sein muß, um daselbst in der Folge im wesentlichen als Quarz auszukristallisieren.

Sehr schön zeigt die Abb. 3 von einem Stück des gleichen Fundortes den Fall einer ursprünglich schlierig-zonaren Gelmasse mit nachträglichem Aufreißen und anschließender Verformung längs einer schlauchartigen und am unteren Ende verdickten Kluft, die später mit neuer Quarzmasse von außen her aufgefüllt wurde. Interessant

ist dabei, daß die massig eingelagerten Pyritkristalle auch in dieser jüngeren Quarzkluft enthalten sind. Das setzt voraus, falls die Pyrite nicht aus der Wandung herausgerissen worden sind, daß die neu zugeführte SiO_2 -Substanz ebenfalls Eisen und Schwefel in irgendeiner Form enthalten haben mußte. Vielleicht liegt aber der Fall ganz anders. Es kann nämlich möglich sein, daß der grüne Quarz auf den Locker- oder auch Rißstellen im Gesteinsgefüge sich selbst von den hier noch als hypothetisch bezeichneten grünen Beimengungen befreite, so daß das ganze praktisch auf eine Verdrängung herauskommt, wobei die Pyrite selbst nicht angegriffen wurden, während die Chloritsubstanz zu den Rändern der Kluft hin abgedrängt worden ist.

Augit.

Augit kommt äußerst selten in den jaspisähnlichen Partien vor und bildet scheinbar hexagonale Kristalle. Bei erster Betrachtung erkennt man — bei geeigneter Schnittlage — zwei aufeinander senkrechte Spaltungsrichtungen, deren eine parallel einer Kante des Hexagons verläuft. Bei durchgehender Prüfung hält die Deutung als Spaltisse nicht mehr Stand, sondern sie erweisen sich als Absonderungsflächen. Dabei zerfällt der Augit selbst in eine Vielzahl von Teilaugiten ohne jede erkennbare Orientierung zum Ausgangskristall. Die Größenordnung der Teilaugite gegenüber dem ursprünglichen Kristall von 0,001 mm im Durchmesser ist derart, daß eine Vermessung unter dem U-Tisch unmöglich ist. Die Augite zeigen starkes Relief, haben also einen wesentlich höheren mittleren Brechungsexponenten als alle übrigen Bestandteile der jaspisähnlichen Massen, die Kristalle sind von grünlichgelber Färbung, der Pleochroismus fehlt, die Doppelbrechung ist ziemlich hoch, die Polarisationsfarben sind je nach Schnittlage von 1. oder 2. Ordnung.

Die Augite — wie oben bemerkt — kommen nur gelegentlich in den jaspisähnlichen Massen vor. Da, wie wir annehmen können, die ursprüngliche Gelmasse von einheitlichem Chemismus war, so ist nicht einzusehen, warum sich die Augite nicht überall statistisch verteilt in den grünen Massen finden lassen sollten, -- falls sie etwa aus dem Gel zur Kristallisation gekommen sind. Nun kennt man aber aus der Literatur keine Beispiele von Augiten, die aus einem Gel hervorgegangen sind; auf der anderen Seite kommen die Augite viel zu selten in den grünen Massen vor. Man wird also annehmen müssen, daß die Augite mit der ursprünglichen Gelsubstanz nichts zu tun haben, sondern erst mit dem Gel selbst in die Hohlräume des andesitischen Gesteins hineingebracht worden sind. Die Augite stammen daher aus dem Andesit. Die Abb. 4

zeigt fünf Augitkristalle, eingebettet in einer aus feinkörnigem Quarz, Chlorit und Pyrit bestehende Grundmasse.

Während bei der Abb. 4 der Augit mit der Gelmasse zusammen in die Hohlräume des Andesits eingedrungen ist, zeigt die Abb. 5, daß hier der Augit erst später auf Klüften in die jaspisartigen Massen hineingelangte. In der fast gleichmäßig homogenen Grundmasse von fast ausschließlich Quarz mit geringen Beimengungen von Chlorit

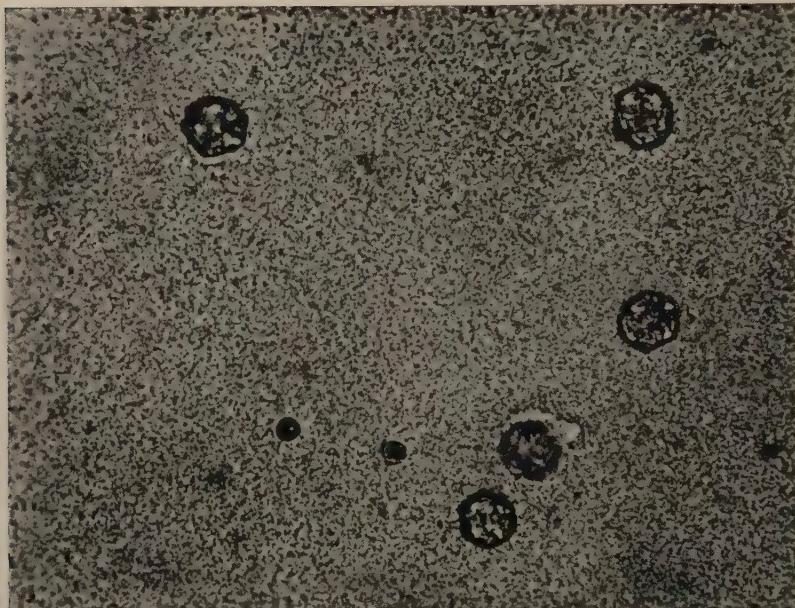


Abb. 4. Augit als Einschluß in einer aus feinkörnigem Quarz, Chlorit und Pyrit bestehenden Grundmasse. Plasmaähnliche Partie aus einem Andesit vom Dorf Săbișea in der Valea Bradului (Rumänien).

Vergrößerung 550:1.

und Pyrit erkennt man unter Einbeziehung der durchsetzenden Gänge wenigstens drei Generationen von Quarz, die sich deutlich voneinander hinsichtlich der Farbtönung unterscheiden. Der dunklere „Gang“ ist neben Quarz, Pyrit und Chlorit in der Hauptsache mit Augit angereichert. Eigentliche und gut erkennbare Kristallformen von Augit fehlen im allgemeinen. Wir nehmen an, daß auch für Augit zwei Generationen vorliegen; beide Generationen haben mit dem ursprünglichen Gel nichts zu tun.

Sehr selten wurde übrigens auch noch Biotit in den jaspisähnlichen Massen festgestellt, der ebenfalls wie der Augit nicht der ursprünglichen Gelmasse angehörte, sondern aus dem Andesit selbst stammt.

Pyrit.

Pyrit bildet idiomorphe Kristalle von pentagondodekaedrischem Habitus von der Größenordnung von 0,001—0,005 mm im Durchmesser. Pyrit findet sich in allen plasma- oder sonstigen grünen Partien innerhalb der Andesite. Die geringsten Beimengungen — unter 0,1% — finden sich in den zartgrünen Teilen; mit zunehmender Vertiefung des grünen Farbtones nehmen auch die Pyrite mengenmäßig zu. Die höchsten Anteile an Pyrit zeigen smaragd- bis tiefgrüne Varie-

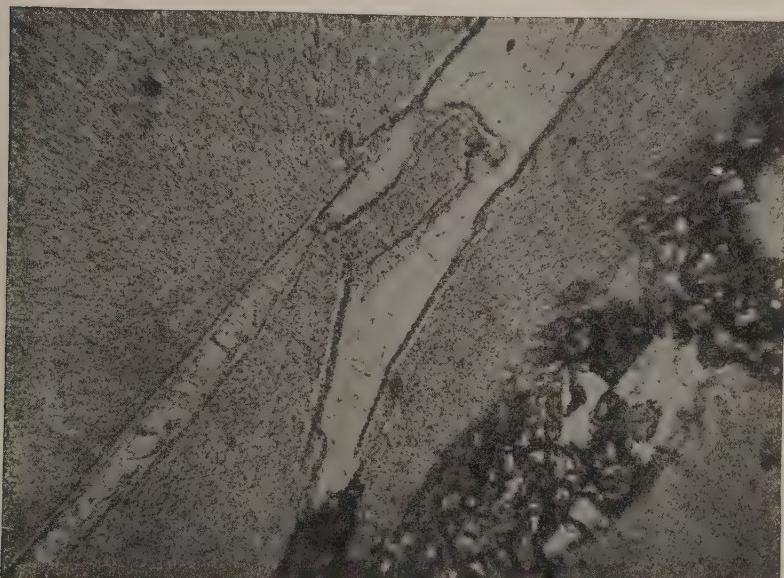


Abb. 5. Quarz-Augit-Adern in mikrokristalliner Quarzgrundmasse. Daneben etwas Pyrit und Chlörat. Săbișea, Valea Bradului (Rumänien).
Vergrößerung 500:1.

täten. Ebenso weisen die lockerig-erdigen Varietäten — wie weiter oben bemerkt — einen hohen Prozentsatz an Pyrit auf.

Würden die Pyrite als fertige Kristalle mit der Gelmasse in die Hohlräume des Andesits hineingedrungen sein, so würden sie infolge ihres größeren spezifischen Gewichtes bezüglich der Gelmasse (die vor der Entwässerung überdies ein viel geringeres spezifisches Gewicht gehabt haben muß als die im Endprodukt nunmehr vorliegenden grünen kristallinen Massen) einfach zu Boden gesunken sein unter Hinterlassung wenigstens nur einer Spur von Schlierenbildung. Davor ist jedoch bei unserer photographischen Wiedergabe (Abb. 4) und auch sonst nicht das geringste Anzeichen zu finden. Die sicht-

baren dunkler gefärbten Schlieren sind den Massen selbst eigentümlich, sie finden sich auch dort, wo der Prozentgehalt an Pyrit außerordentlich gering ist, also in den zartgrünen Varietäten der jaspisähnlichen Massen. Die Pyrite sind demzufolge aus dem Gel selbst hervorgegangen. Im übrigen haben die Pyrite stets stark glänzende Flächen, sie sind fast durchweg ideal ausgebildet und weisen niemals irgendwelche Beschädigungen auf, wenn von gelegentlich beobachteten Kristallfragmenten auf Bruchflächen und in Gangspalten abgesehen wird. Auf den beigegebenen Bildern sind sehr schön die rundlichen Körner von Pyrit zu erkennen; abweichende Formen sind Haufwerke von kleinsten Pyritkristallen.

Chlorit.

Den chloritischen Anteil stellen Klinochlor und Pennin, Pennin allerdings in sehr untergeordnetem Maße.

Klinochlor kommt in allen Partien des grünen Materials vor. Seine Farbe ist apfelgrün. Es wurden Partien angefunden, bei denen man deutlich einen Übergang von amorpher und kryptokristalliner bis zu mikrokristalliner Klinochlorsubstanz beobachten kann. Eigentliche Kristalle sind dagegen nur in den smaragdgrünen Abarten der jaspisähnlichen Partien zu erkennen. Die Kristalle sind von faseriger, oftmals gebogener Ausbildung, sie zeigen farblos-gelblichen (n_y) und grünen bis tiefgrünen (n_α) Pleochroismus. Der mittlere Brechungsexponent liegt um etwa 1,59. Die Auslöschung bezüglich der Faserichtung ist praktisch gerade oder weicht nur um wenige Grade ab. In den weitaus meisten Fällen liegt n_y in der Faserrichtung (etwa 99 % aller beobachteten Fälle), sehr selten fand sich auch n_α parallel der Faserrichtung. Die Achsenrichtung ist (010). Die Doppelbrechung beträgt etwa 0,010—0,012.

Bei stärkster Vergrößerung — mit dem Immersionsobjektiv — erwiesen sich manche Quarzkörnchen als fast farblos, und hier scheint wirklich die grüne Färbung von Quarz nur so zustande zu kommen, daß die den Quarz umhüllende Klinochlorschicht den eingangs beim Kapitel Quarz erwähnten optischen Effekt auslöst. Die Farbe der grünen jaspisähnlichen Massen wird also wohl nicht durchgängig eine Eigenfärbung sein, sie wird vielmehr durch den mehr oder minder großen Anteil der chloritischen Mineralkomponente bedingt.

Abb. 6 zeigt die Wiedergabe eines Dünnschliffs einer Probe des grünen Materials wiederum vom Dorf Săbișea in der Valea Bradului (Rumänien). Die im wesentlichen aus Quarz bestehende Grundmasse (im Bilde rechts unten) wird durch Klinochlor abgegrenzt. Die feinkörnige Quarzpartie ihrerseits zeigt gegen den Klinochlor eine gelb-

liche Zone in der Breite von 0,06—0,04 mm, der Klinochlor seinerseits bildet gegen den Quarz hin einen lichteren Saum von 0,008 mm Breite. Hier ist also deutlich der gegenseitige Einfluß von Quarz und Klinochlor zu erkennen. Der Klinochlor ist ebenfalls nicht primär auf irgend eine Art in die jaspisähnlichen Partien gelangt, sondern ging durch Kristallinwerden aus der ursprünglichen Gelmasse, aus der auch der Quarz auskristallisierte, und zwar früher als der Klinochlor, hervor.



Abb. 6. Klinochlor-Konkretionen nebst Quarz (rechts unten) und Pyrit (links oben). Dünnenschliff 52. Săbișea, Valea Bradului (Rumänien). Vergrößerung 400:1. GelbfILTER.

Der in der Abb. 6 aufgefundene Klinochlor, der hier fast durchgängig eine Längserstreckung von 0,028 mm und eine Breite von 0,004 mm hat, also im Verhältnis 7:1 steht, ist etwa smaragdgrün, eine Nuance tiefer als der natürliche Ton. Auf dem Bild sieht man deutlich die sphäroidalen Klinochlorparten innerhalb einer fuidal-amorphen Grundmasse. Sphäroidale Strukturen von Klinochlor finden sich nicht nur in den jaspisähnlichen Massen von Săbișea sondern auch in den bei Capnic (Kapnik).

Es ist sehr wohl möglich, daß die Frage der Grünsteinbildung, wenn nicht sogar die der Propylitisierung mit der Frage der Klinochlorbildung gelöst werden kann. Wir kommen auf diesen Punkt im 2. Teil

eingehend zurück. Wir glauben an eine kolloidale Erststruktur in den grünen Partien der Andesite genannter Fundpunkte, und zu ihrer Erhärtung fügen wir die Wiedergabe eines Mikrophotos von einem verquarzten Gang innerhalb der besprochenen grünen Partien vom Ort Capnic bei, und zwar vom Gang Sfântul Josif (Abb. 7). In der grünen Zone des verquarzten Ganges (Bildmitte) bemerkt man sphäroidale Gebilde von Klinochlor um idiomorphen, sechsseitigen Quarz als Kern. Die fasrig struierten Klinochlore sind grün gefärbt,



Abb. 7. Quarzgang aus den plasmaähnlichen Partien des Andesits vom Gang Sfântul Josif, Capnic (Kapnik), Rumänien. Dünnschliff Nr. 3.
Vergrößerung 32:1. GelbfILTER.

zeigen niedrige Polarisationsfarben (gelb-grün) und haben geringe Doppelbrechung. Die Auslöschung der einzelnen Fasern verläuft fast parallel zur Längserstreckung. Die Fasern selbst weisen zuweilen Biegungen auf und sind sogar mitunter aus submikroskopischen Teilchen zusammengesetzt. Hier kommt neben dem Klinochlor sehr wenig Pennin vor. Der sphäroidale Stoff der Chloritgruppe erfolgte rhythmisch auf Schichten von Quarz und Erz. Speziell das beigegebene Bild (Abb. 7) zeigt recht deutlich die alternierende Zone von Bleiglanz, Zinkblende, Pyrit und Kupferkies nach den genannten Erstausscheidungen von Quarz und Klinochlor. Der späterhin auf

Klüften neueingedrungene Quarz darf die Deutung des Gesamtbildes hierbei nicht stören.

Alles das, was über die grünen kieselsauren Massen aus den Andesiten der Valea Bradului mitgeteilt wurde, deckt sich vollkommen mit dem gleichstruierten Material von Capnic. Zusammenfassend ist also zu sagen, daß sowohl Quarz wie auch Pyrit und Klinochlor aus einem ursprünglich homogenen Stoffsystem zur Kristallisation gelangten. Dieses Stoffsystem kann nur als Gel vorgelegen haben, wofür die eingelagerten Reste von amorpher Grundmasse zum Beweis mit herangezogen werden können. Dagegen ist der Augit gelfremd; er ist mit dem Gel zusammen in die Hohlräume des Andesits hineingedrungen und stammt selbst aus diesem Gestein.

So gelangt man zwangsläufig zu der Fragestellung, ob auch auf synthetischem Wege ähnliche Produkte erhalten werden können. Und in der Tat bekommt man ganz ähnliche Texturen, wenn man in der folgenden Weise verfährt. Man nimmt eine heiße SiO_2 -Lösung (in unserem Fall wurde dazu glänzendweiße Kieselgur von Filia-Orhei-Rumänien benutzt) in NaOH - oder KOH , durch die, immer, bei Siedehitze, ein H_2S -Strom bis zur Sättigung geleitet wird. Darauf fügt man dem Ganzen eine heiße HCl -Lösung hinzu bis zur Neutralisierung der löslichen Gläser, wobei die HCl -Lösung vorher mit Spuren oder sehr wenig FeCl_3 verunreinigt wurde. Es bildet sich ein grüngefärbtes Gel von völlig gleichem Aussehen der jaspisähnlichen Partien aus den Andesiten genannter Fundpunkte. Mit steigender Konzentration von Eisensulfid wechselt die Farbe von tiefgrün nach grau. Im letzten Fall unterscheidet man schwarze Eisensulfidagglomerate in der weißen SiO_2 -Gelmasse.

Für die chemische Analyse der grünen Massen wurde nur die sauberste Varietät benutzt, das heißt, die schön apfelgrün gefärbte, fast pyritfreie Abart. Der hohe SiO_2 -Gehalt ist verständlich, da das Material praktisch nur aus Quarz besteht; und der verhältnismäßig hohe Gehalt an H_2O mag auch hier einen Hinweis geben für den früheren amorphen Zustand der nunmehr kristallinen Massen.

SiO_2	88,55 %	$\text{H}_2\text{O}^{+110^\circ}$	2,20 %
Al_2O_3	1,99 %	$\text{H}_2\text{O}^{-110^\circ}$	0,65 %
FeO	1,45 %	S	Sp.
MgO	1,36 %		99,94 %
CaO	3,74 %		

Die grünen Massen wurden überdies röntgenographisch nach dem Debye-Scherrer-Verfahren (Antikathodenmaterial Cu) überprüft. Die harten, dichten Massen ergaben praktisch das Quarzdiagramm, geringe Fremdlinien gehören Klinochlor und Pyrit an. Bei den lockeren

Varietäten treten naturgemäß die Quarzlinien ein wenig zurück, an ihre Stellen treten deutlicher die von Pyrit und Klinochlor. Mit der Vertiefung des grünen Farbtons, also mit steigendem Gehalt an Pyrit nimmt natürlich die Allgemeinschwärzung der Filme zu.

Hinsichtlich des Metallgehaltes der Quarzgänge von Capnic wurde aufgefunden

Au	2—5 g/Tonne	Zn =	2 %
Ag	40—120 g/Tonne	Pb =	3,5 %
		Cu =	0,3 %

Von diesen Quarzgängen weiß man nun seit langem, daß sie ganz sicher hydrothermaler Entstehung sind. Den schönsten Beweis für die nächstliegende Vermutung, daß auch die grünen Massen hydrothermaler Entstehung sind, hätte man, wenn auch in diesen ein Gehalt an Edelmetall nachgewiesen werden könnte. Hier wurde — unter Verwendung sowohl des Materials von Săbisea als auch von Capnic — folgendermaßen verfahren. Es wurden 100 g eines Gemisches bestehend aus 3 Teilen des lockeren Materials zusammen mit 2 Teilen des dichten Materials fein gepulvert; das Gemenge war von lichtgrüner Farbe. Nach dem Rösten wandelte sich der Farbton in ein Ziegelrot um. Um der Schmelze die nötige Mobilität zu geben, wurden dem Gemisch folgende Stoffe beigegeben: 200 g NaHCO₃, 80 g Na₂B₄O₇, 130 g PbO und 0,5 g C (als Ruß). Das ganze wurde in der üblichen Weise geschmolzen und kupelliert. Für verschiedene Analysen wurde im Durchschnitt erhalten:

3,5 g/Tonne einer Au-Ag-Legierung, und zwar
2,0 g/Tonne Au
1,5 g/Tonne Ag.

Durch den Gehalt an Gold und Silber — wobei die geringeren Anteile von Edelmetall gegenüber den Werten aus den Quarzgängen von Capnic keinen Hinderungsgrund darstellen — kann als einwandfrei erwiesen angenommen werden, daß das grüne, ursprünglich gelartige Material selbst hydrothermaler Entstehung ist.

Zusammenfassung.

Die grünen jaspisähnlichen bis locker-erdigen Massen aus den Andesiten von Săbisea in der Valea Bradului und von Capnic (Kapnik) in Rumänien wurden hinsichtlich ihres Vorkommens, sowie ihres Inhaltes und ihrer Entstehung untersucht und führten zu folgenden Ergebnissen:

1. Die locker-erdigen Abarten sind keine Verwitterungsprodukte der festeren Varietäten, sondern ihre Entstehung hängt von inneren Bedingungen des umhüllenden andesitischen Gesteins

und der mineralischen Zusammensetzung der einzelnen Varietäten selbst ab.

2. Das grüne Material setzt sich in der Hauptmasse aus winzigen Quarzkriställchen zusammen; Pyrit, Augit, Klinochlor sowie Pennin und amorphe Grundmasse bilden Beimengungen.
3. Das grüne Material war ursprünglich ein Gel; die in ihm enthaltenden Minerale sind aus diesem selbst hervorgegangen. Nur der Augit ist gelfremd, er ist beim Eindringen des Gels in den Andesit aus diesem aufgenommen worden.
4. Das grüne Material enthält geringe Beimengungen von Gold und Silber.
5. Das grüne Material ist hydrothermaler Entstehung.

Cluj-Klausenburg (Rumänien) und Göttingen, Mitte Juli 1939.
Mineralogisch-petrographische Institute beider Universitäten.

Die Beziehung der chemischen Zusammensetzung zu den physikalisch-optischen Eigenschaften in einigen Mineralien des Kontakt.*)

Von Erich Thiele, Eisleben.

Mit 13 Abbildungen im Text.

Inhaltsübersicht.

A. Einleitung: 1. Ziel und Zweck der Untersuchungen. 2. Die optischen und chemischen Untersuchungsmethoden. — B. Hauptteil: I. Die Staurolithe: 1. Die Isomorphie Magnesium — Eisenoxydul. 2. Die Isomorphie Aluminium — dreiwertiges Eisen. II. Die Humitgruppe: 1. Der Einfluß des Eisens auf Lichtbrechung und Farbe. 2. Der Einfluß des Fluors auf Lichtbrechung und Achsenwinkel. III. Die Cordierite. 1. Die Isomorphie Magnesium — Eisenoxydul. 2. Die Rolle des Wassers. 3. Die Isomorphie Kieselsäure Magnesium — Aluminium 4. Die Beziehungen des Achsenwinkels zum Chemismus. — C. Schluß: Die genetischen Beziehungen der Magnesium-Aluminium-Silikate. — D. Literaturverzeichnis.

A. Einleitung.

1. Ziel und Zweck der Untersuchungen.

Von den Kontaktmineralien sind bisher die Mangan- und Kalksilikate ziemlich eingehend von Gädke [26], Tempel [68] und Otto [51] untersucht. Weniger erforscht sind, wenn man von den Granaten absieht, die Magnesium- und Aluminiumsilikate. Es wurde mir daher zur Aufgabe gestellt, in den wichtigsten Magnesium-Aluminumsilikaten die Beziehungen zwischen den physikalisch-optischen Eigenschaften und der chemischen Zusammensetzung zu klären.

Für die Stellung des Themas und die wertvollen Anregungen bei der Durchführung meiner Arbeit spreche ich Herrn Dozenten Dr. W. Kunitz meinen wärmsten Dank aus.

Zur Untersuchung wurden folgende Mineralgruppen ausgewählt, die in der Kontaktzone eine größere Rolle spielen: 1. Die Staurolithe, 2. die Chondrodite und 3. die Cordierite. Die Bearbeitung der Staurolithe schien besonders lohnend, da in der Literatur, außer den An-

*) Erschienen als Dissertation der Martin Luther-Universität in Halle.

gaben von Hörner [33] nur einige wenige Analysen mit gleichzeitiger optischer Angabe zu finden sind und somit die isomorphen Verhältnisse bisher nicht geklärt werden konnten. Demgegenüber sind die Chondrodite häufiger studiert. Neben älteren Analysen von D'Ohse [41] und Mauzelius [44] liegen weitere Angaben von Barth [31*], Eckermann [62*], Sjögren [65], Brush [62*] und Eskola [19] vor. Larsen [41] stellte diese Daten zusammen und gelangte unter Einbeziehung der anderen Humitglieder, der Humite, Clinohumite und Norbergite, zu gewissen Beziehungen zwischen Eisenoxydul und Magnesiumoxyd. Weitere Daten sind durch die Arbeit von Rankama [57] hinzugefügt, die zwar wertvolle Ergänzungen liefern, aber noch nicht genügen, um die Gesetzmäßigkeiten bei allen Gliedern der Humitgruppe aufzudecken. Wenig geklärt ist ferner die Isomorphie Fluor-Wasser, die auf Grund der Ergebnisse der Arbeiten von Gädeke [26] an den Vesuvianen und von Kind [34] an den Apatiten, erneut untersucht wurde. Noch problematischer liegen die Verhältnisse bei den Cordieriten, namentlich in optischer Hinsicht. Obwohl eine größere Anzahl von Literaturdaten von Duparc und Dittrich nach Oppenheimer [49], Krishnan [37] und schließlich Tanaka nach Shibata [64] vorliegen, sind durch die Veröffentlichungen von Chacko [13] über die Vorkommen von Madura und in neuerer Zeit von Pehrmann [52] über die Funde aus Attu, Ilmajoki und Degerö, Cordierite gefunden, die sich wegen ihres positiven Charakters nicht in die Reihe der negativen Cordierite einordnen lassen. Für dieses abweichende Verhalten konnte eine Erklärung bisher nicht gefunden werden. Auch Dittler [15] ist in seiner neuerschienenen Arbeit, die sich mit der Synthese der Cordierite beschäftigt, weniger auf diese Frage eingegangen. Um hier Klarheit zu schaffen, wurde diese Gruppe in die Untersuchung mit einbezogen.

Das notwendige Analysenmaterial fand ich in den Sammlungen des hiesigen Mineralogischen Institutes, dessen Benutzung Herr Prof. v. Wolff freundlichst gestattete. Weiteres Material stellte Herr Prof. G. Pehrmann, Abo-Finnland, bereitwilligst zur Verfügung. Den genannten Herrn, wie auch Herrn Dr. Otto sei für die Unterstützung meiner Arbeit gedankt.

2. Die Untersuchungsmethoden.

Die Gewinnung reinen Analysenpulvers bereitete bei den Stauroolithen, wie auch vereinzelt bei den Cordieriten und Chondroditen wegen der starken Durchsetzung mit Quarz und anderen Verunreinigungen Schwierigkeiten, auf die schon Oppenheimer [49] und Hörner [33] hinwiesen. Es war daher notwendig, die Kristalle nicht nur weitgehend

*) Aus Handbüchern entnommen.

zu zerkleinern, sondern auch nach der Methode der mechanischen Phasenanalyse [75] zu trennen. Um eine möglichst große Mineralfraktion bei der Abtrennung mit der Zentrifuge zu erhalten, wurden die Körner zunächst unter dem Mikroskop ausgelesen. Hierbei ließ die optische Durchsicht die innigen Verwachsungen des Stauroliths mit Magnetit erkennen. Es mußte deshalb zu feinster Pulverisierung übergegangen werden, was die weitere Reinigung erst ermöglichte. Die bei nochmaliger mikroskopischer Prüfung sich zeigenden Beimengungen an Magnetit entfernte ich mit einem starken Magneten. Als Trennungsflüssigkeiten kamen Bromoform, Methylenjodid und Clericilösung zur Anwendung, die titrimetrisch durch Xylol bzw. Wasser auf die jeweilig benötigte Dichte gebracht wurden. Die Ausführung der chemischen Analyse erfolgte nach den Methoden von Biltz [6], Dittler [15], Hillebrand [32] und Treadwell [69]. In den mang'anarmen Gliedern wurde abweichend hiervon das Magnesium nach der Oxychinolinmethode [5] bestimmt; die äußerst geringen Manganmengen, die sich im Niederschlag finden, fallen dabei nicht so sehr ins Gewicht, zumal das Eisen vom Mangan mit Hexamin abgetrennt wurde [59]. Besondere Sorgfalt wurde bei den Chondroditen und Cordieriten auf die Wasser- und Fluorbestimmung gelegt. Die Ermittlung des ersten geschah nach der Methode von Sipöcz [69], die des Fluors nach Steiger-Mervin [66], eine Methode, die von Fresenius und Hackl [25] noch vervollkommen wurde und im Gegensatz zu der von Berzelius bei kleinen Quantitäten bessere Resultate liefert. Sehr geringe Mengen bestimmte ich mit Hilfe des Colorimeters.

Bei den optischen Bestimmungen galt es, die Lichtbrechung bei rhombischen und monoklinen Kristallen zu bestimmen, ohne daß vielfach eine ausgeprägte Spaltbarkeit vorhanden war. Am einfachsten liegen die Verhältnisse bei den Staurolithen. Es lagen hier z. T. gut ausgebildete Kristalle vor, wenn sie auch oft Einschlüsse enthielten. Im allgemeinen konnten Schlitte parallel zum vorderen Pinakoid hergestellt werden, die die Messung von n_a und n_g gestatteten und wo das Material ausreichte, auch Schritte parallel zur Basis. Anders lagen die Verhältnisse bei den Chondroditen und Cordieriten. Hier waren einmal weniger gut ausgebildete Kristalle vorhanden, andererseits zeigte sich eine mangelhafte Spaltbarkeit. Es wurde dabei so vorgegangen, daß beliebig orientierte Kristallkörper in Kanadabalsam eingebettet, angeschliffen und nach dem Herauslösen mit Alkohol mit der Schnittfläche wieder aufgekittet und dünngeschliffen wurden. Die Schliffpräparate wurden unter dem Mikroskop auf die optische Orientierung geprüft und im konvergenten Licht die Plättchen herausgesucht, die senkrecht zur ersten Mittellinie orientiert waren. So gelang es, die Brechungsquotienten mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen.

B. Hauptteil.

I. Die Staurolithe.

Bei den Staurolithen kam es im wesentlichen darauf an, die Beziehung zwischen Magnesium und zweiwertigem Eisen und Aluminium und dreiwertigem Eisen in ihren Einflüssen auf die physikalisch-optischen Konstanten festzulegen. Die in der Literatur vorliegende sehr geringe Zahl der Analysen gestattet nicht, diese Gesetzmäßigkeiten abzuleiten. Der Grund für das Vorhandensein so weniger Angaben liegt in der Tatsache begründet, daß es bei der starken Verwachung mit Quarz, Glimmer und Disthen an geeigneten Trennungsflüssigkeiten fehlte. Diese bei den Staurolithen fast allgemein gefundenen Verunreinigungen bringen eine gewisse Unsicherheit in die Bewertung älteren Analysenmaterials mit sich, das z. T. beträchtliche Schwankungen im Magnesium- und Kieselsäuregehalt aufweist. Es wurde daher fast ausschließlich auf die von mir anschließend bezeichneten Stücke zurückgegriffen: 1. Pizzo Forno, 2. Petersdorf, 3. Shittering Lake, 4. Bretagne, 5. Rosa Alp.

Tabelle I.

Staurolithe.

Nr.	1	2	3	4	5	6 ¹⁾	7 ¹⁾
Vor- kommen	Pizzo Forno %	Peters- dorf %	Shitte- ring Lake %	Bre- tagne %	Rosa Alp %	Aschaf- fenburg %	St. Gott- hard %
SiO ₂ . .	30,10	29,55	30,12	29,44	30,56	27,68	28,08
TiO ₂ . .	—	0,21	—	0,11	—	0,77	0,73
Al ₂ O ₃ . .	50,10	49,89	50,44	48,46	50,91	53,37	51,90
FeO . .	11,22	14,11	12,90	14,75	12,76	12,69	13,39
Fe ₂ O ₃ . .	2,08	1,61	1,73	2,89	0,81	2,33	1,80
MgO . .	3,12	1,72	2,72	1,64	2,85	1,78	2,58
MnO . .	0,64	—	0,07	Sp.	0,14	—	—
CaO . .	0,07	0,39	0,05	—	—	—	—
H ₂ O . .	2,33	2,26	2,20	2,65	2,17	1,59	1,73
Sa . .	99,75	99,74	100,23	99,94	100,20	100,21	99,71
D . .	3,731	3,757	3,750	3,802	3,734	3,759	1,745
n _m . .	1,746	1,747	1,745	1,750	1,742	1,753	3,753

i. Die Isomorphie Magnesiumoxyd-Eisenoxydul.

Der hohe Eisenoxydulgehalt bei den Vorkommen von Petersdorf und Bretagne ließ eine weitgehende Mischbarkeit erwarten. Überprüft man noch die Ergebnisse der anderen Fundorte und stellt sie in

¹⁾ 6 u. 7 von Hörner.

einer Reihe zusammen, so ergibt sich offensichtlich dieser Austausch. Er erreicht jedoch nach der Magnesiumseite bald sein Ende. Wie die Tabelle 1 zeigt, konnten keine magnesiumreichen Glieder gefunden werden, was in Übereinstimmung steht mit den bisher in der Literatur veröffentlichten Daten.

Da in den meisten Magnesiumsilikaten die eisenreichen Glieder seltener sind, so erschien es von besonderem Interesse, die Isomorphie Magnesiumoxyd — Eisenoxydul von der Eisenseite her kennenzulernen. Benutzt man unter den angeführten Analysen solche, die einen

konstanten Gehalt an dreiwertigen Eisen besitzen, so erhält man in bezug auf die mittlere Lichtbrechung folgende Abb. 1. Der Abfall der Kurve in diesen eisenreichen Gliedern mit zunehmender Mg-Komponente steht im Einklang mit den in anderen Magnesiumsilikaten gefundenen Verhältnissen, wie bei den Glimmern [38] und Chondriten. Dies beweist, daß der Austausch-MgO-FeO in beiden den gleichen Einfluß auf die Lichtbrechung ausübt.

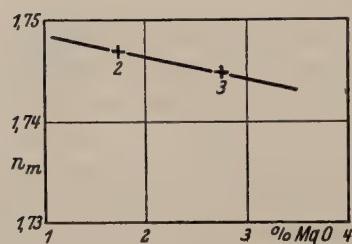


Abb. 1. Die Abhängigkeit der mittleren Lichtbrechung von der Isomorphie Magnesiumoxyd-Eisenoxydul.

2. Die Isomorphie Aluminium — dreiwertiges Eisen.

Der Prozentanteil an dreiwertigem Eisen liegt in den Staurolithen im allgemeinen weit unter dem des Eisenoxyduls. Doch erreicht es in den Vorkommen von Pizzo Forno und Bretagne die beachtliche Höhe von etwa 3 %, das sind Werte, wie sie bei den Glimmern gefunden sind. Den Einfluß auf die Lichtbrechung erkennt man deutlich, wenn man aus der Tabelle 1 die Staurolithe herausgreift, die annähernd den gleichen Ferrogehalt besitzen. Auf diese Weise schälen sich die Analysen 1, 3 und 4 heraus. Die sich ergebende Kurve in der Abb. 2 stimmt in ihrem Anstieg mit der Muskovit- [38], Prehnit- [26] und Epidotkurve [68] überein. Um diese Verhältnisse näher zu prüfen, wurden noch die Andalusite und Sillimanite herangezogen, die mit der Zusammensetzung Al_2SiO_5 einen Austausch Aluminium — dreiwertiges Eisen erwarten lassen. Die Kurven, die sich aus der Tabelle 2 ergeben, laufen der Staurolithkurve parallel.

Tabelle 2a.
Staurolithe.

Nr.	Vorkommen	Al_2O_3	Fe_2O_3	n_m	Analytiker
3.	Shittering Lake	50,44	1,73	1,745	Thiele
7.	St. Gotthard	51,90	1,80	1,745	Hörner
1.	Pizzo Forno	50,10	2,08	1,746	Thiele
4.	Bretagne	48,46	2,89	1,750	Thiele

Tabelle 2b.

Andalusite.

Nr.	Vorkommen	Al_2O_3	Fe_2O_3	n_m	Analytiker
1.	Finnland	60,60	Sp.	1,636	Tamala
2.	Dolni Bory	61,15	0,37	1,637	Vyspoupil
3.	Ningham = boun-Hills	60,80	1,61	1,638	Simson
4.	Dolni Bory	61,47	2,56	1,639	Vyspoupil

Tabelle 2c.

Sillimanite.

Nr.	Vorkommen	Al_2O_3	Fe_2O_3	n_m	Analytiker
1.	Chester	58,88	0,74	1,660	Taubert
3.	Saybrock	54,11	2,90	1,672	Hlawatsch

Tabelle 2d.
Künstliche Gläser.

Nr.	Vorkommen	Al_2O_3	Fe_2O_3	n_m	Analytiker
1.	—	—	2,00	1,494	Faust
2.	—	—	6,00	1,510	Faust
3.	—	—	9,40	1,523	Faust
4.	—	—	10,00	1,525	Faust

Tabelle 2e.
Disthene.

Nr.	Vorkommen	Fe_2O_3	Al_2O_3	n_m	Analytiker
1.	Drilepic	0,30	62,21	1,721	Sjudevit
2.	Hillswick	1,87	56,98	—	Spencer

Die Disthene, die das niedrigste Molekularvolumen und die höchste Dichte haben, liegen in der Abb. 2 am höchsten. Die Andalusite mit höchsten Molekularvolumen zeigen dagegen die niedrigste Lichtbrechung. Die optische Raumerfüllung paßt sich somit der mechanischen an. Der Parallelverlauf, der in allen Kurven zum Ausdruck kommt, erstreckt sich nach G. Faust [21] auch auf künstliche Gläser, in die er Eisenoxyd einführte.

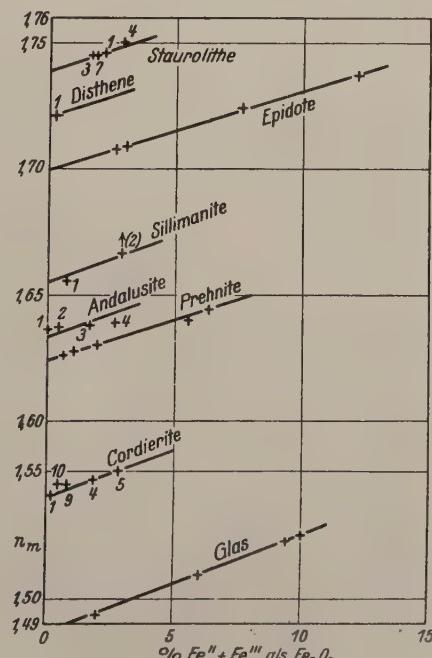
Abb. 2. Die Abhängigkeit der mittleren Lichtbrechung von der Isomorphie $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Tabelle 3a.

Chondrodite.

Nr.	I	2	3	4
Vorkommen	Pyrenäen %	Mt. Somma %	Tilly Forster %	Kafveltorp %
SiO_3	33,86	33,67	33,28	33,89
TiO_3	0,45	1,27	0,15	—
MgO	54,59	53,97	52,96	50,75
FeO	3,46	3,85	5,34	8,99
Fe_2O_3	0,56	0,54	0,63	0,14
$\text{Fe}'' + \text{Fe}'''$	4,41	4,80	6,57	10,08
Al_2O_3	0,89	0,81	0,49	0,30
MnO	0,57	0,23	0,61	0,21
H_2O^-	0,21	—	0,19	0,25
H_2O^+	2,94	2,04	2,71	1,99
F	4,01	5,74	5,01	6,03
CaO	0,37	0,28	0,83	Sp.
Sa	101,74	102,40	101,93	102,66
F—OH	1,69	2,42	2,11	2,54
D	100,26	99,98	99,82	100,12
n_α	3,185	3,194	3,224	3,256
n_β	1,610	1,609	1,618	1,620
n_γ	—	1,619	1,628	—
n_m	1,640	1,641	1,651	1,649
n_V	1,625	1,623	1,632	1,633
	—	68°	—	—

II. Die Humitgruppe.

Bei den Gliedern der Humitgruppe schien es von besonderer Wichtigkeit, die Isomorphie Wasser — Fluor zu klären; zumal von

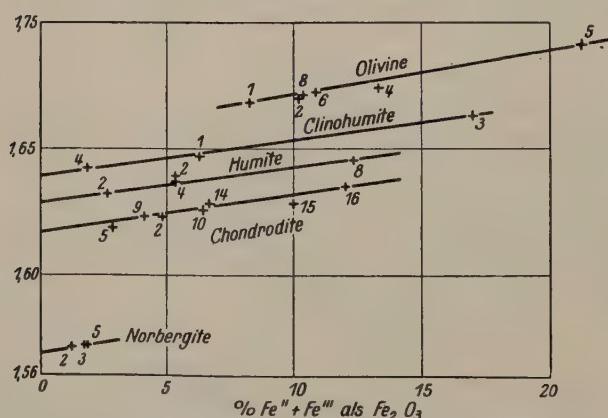


Abb. 3. Die Abhängigkeit der mittleren Lichtbrechung vom Eisengehalt.

Gädeke für die Vesuviane [26], von Kind für die Apatite [34] und von Kunz für die Phlogopite [38] Gesetzmäßigkeiten gefunden wurden. Eine kurvenmäßige Darstellung der Beziehungen in den einzelnen Gliedern, den

Tabelle 3b.
Chondrodite (Forts.).

Nr.	5	6	7	8	9	10
Vor-kommen	Warwick	Pargas	Ojama	Christiansand	Mansjö	Hermala
Analytik.	Penf.	Rankama	Rank.	Barth	Ecker-mann	Järnefelt
Optik	„	„	„	„	„	„
	%	%	%	%	%	%
SiO ₂ . . .	33,80	34,03	—	32,07	33,71	33,60
TiO ₂ . . .	—	0,12	—	0,23	—	—
MgO . . .	55,75	53,69	—	53,26	55,62	53,70
FeO . . .	2,64	2,81	3,48	3,50	3,67	4,16
MnO . . .	—	0,03	0,24	0,08	—	0,66
Fe ₂ O ₃ . . .	—	0,12	—	0,35	—	1,86
Fe" + Fe''' . . .	2,87	3,26	3,87	4,33	4,08	6,48
Al ₂ O ₃ . . .	—	0,43	—	1,13	1,23	0,18
CaO . . .	—	0,65	—	0,24	—	—
Na ₂ O . . .	—	0,08	—	—	—	—
K ₂ O . . .	—	0,06	—	—	—	—
H ₂ O— . . .	—	—	—	0,28	—	—
H ₂ O+ . . .	1,46	1,41	—	2,74	2,90	1,86
F . . .	7,30	7,93	—	6,28	4,50	5,99
Sa . . .	102,73 3,97	101,36 3,34	—	100,26 2,68	101,46 1,42	102,01 2,52
D . . .	99,66	98,02	—	97,58	100,01	99,49
n _a . . .	3,168	3,179	3,229	3,227	—	3,201
n _β . . .	1,608	1,593	1,635	1,601	1,607	1,613
n _t . . .	1,616	1,603	1,645	—	1,620	1,623
n _m . . .	1,633	1,623	1,670	1,637	1,643	1,643
2V . . .	70°	71°30'	65°30'	—	—	71°
Farbe . . .	—	blaßgelb	Rotbraun	—	—	Weingelb

Norbergen, den Clinohumiten, den Humiten wie auch den Chondroditen machte es notwendig, noch folgende 4 Chondrodite und 1 Humit zu analysieren: 1. Mt. Somma, 2. Tilly Forster, 3. Pyrenäen, 4. Kafveltorp, 5. Nordmarken.

1. Der Einfluß des Eisens auf Lichtbrechung und Farbe.

Um die Abhängigkeit der Lichtbrechung von dem Austausch Wasser — Fluor zu prüfen, mußte zunächst der Einfluß des Eisens eingehend festgestellt werden. Das Eisen liegt in der Humitgruppe im wesentlichen als zweiwertiges vor, während die geringen Mengen an dreiwertigem Eisen, die in einigen Vorkommen nachzuweisen sind, auf Oxydationsvorgänge zurückzuführen sein dürften, um so mehr, als

Tabelle 3c.
Chondrodite (Forts.).

Nr.	11	12	13	14	15	16
Vor- kommen	Ahven- saari	Pargas	Pargas	Brewster	Ristienne	Nord- marken
Analytik. Optik	Rankama	Järnefelt	Rankama	Larsen	Rankama	Mauzelius
	%	%	%	%	%	%
SiO ₂ . . .	—	33,30	34,27	33,75	33,20	34,05
TiO ₂ . . .	—	—	0,36	—	0,41	—
MgO . . .	—	52,65	55,01	54,88	50,47	48,30
MnO . . .	0,06	0,08	0,003	—	0,42	—
FeO . . .	4,23	4,24	4,36	5,91	8,70	10,54
Fe'' + Fe'''	4,70	5,40	5,21	6,66	9,97	11,97
Fe ₂ O ₃ . . .	—	0,69	0,36	—	0,30	0,54
Al ₂ O ₃ . . .	—	1,42	0,22	—	0,19	—
CaO . . .	—	—	0,04	—	0,06	—
Na ₂ O . . .	—	0,98	0,13	—	0,10	—
K ₂ O . . .	—	—	0,07	—	0,06	—
H ₂ O . . .	—	1,00	0,94	2,30	1,15	2,30
F . . .	—	8,03	6,99	5,21	6,55	5,40
Sa . . .	—	102,69	102,75	102,36	101,61	102,50
F—OH .		3,38	2,94	2,21	2,76	2,27
		99,31	99,81	100,15	98,85	100,23
D . . .	3,217	3,201	3,221	3,229	3,264	3,281
n _a . . .	1,619	1,599	1,602	1,619	1,613	1,619
n _β . . .	1,630	1,610	1,612	1,626	1,625	1,632
n _γ . . .	1,633	1,630	1,633	1,648	1,646	1,635
n _m . . .	1,633	1,613	1,616	1,628	1,628	1,635
z V gem. ber.	71°	74°	71°	—	78°	79°30'
Farbe	Gelb- braun	Graugelb	Gelb- braun	—	Rotbraun	77°

dreiwertige Elemente wie Aluminium und dreiwertiges Eisen in der Zusammensetzung keine Rolle spielen. So konnte in allen Fällen die mittlere Lichtbrechung in Beziehung zum Gesamteisen gesetzt werden. Auf Grund der von mir ausgeführten Analysen (Tabelle 3a) und des vorhandenen Literaturmaterials (Tabelle 3b und 3c) war es relativ einfach, den Einfluß des zweiwertigen Eisens festzustellen. Es existieren hierüber bereits Tabellen von Larsen [41]), denen in neuerer Zeit einige Daten von Rankama [57] hinzugefügt sind. Bringt man nun die Werte für die mittlere Lichtbrechung der Glieder mit konstantem Fluorgehalt, die in der Tabelle 4 zusammengestellt sind, in einem Diagramm zum Eisengehalt in Beziehung, so erhält man die Kurven der Abb. 3.

Tabelle 3d.

Humite.

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
Vorkommen	Vesuv	Somma	Hermala	Sillböle	Pitkäjärvi	Nordmarken	Hermala	Nordmarken
Analytik.	Yale	Larsen	Järnefelt	Rankama	Rankama	Thiele	Järnefelt	Sjörgren
	%	%	%	%	%	%	%	%
SiO ₂ . . .	36,74	36,63	33,80	—	34,32	34,81	34,56	35,44
TiO ₂ . . .	—	—	—	—	0,25	0,13	—	0,07
MgO . . .	56,31	56,45	53,50	—	53,17	48,98	48,93	47,22
MnO . . .	—	—	0,29	0,59	0,01	1,69	0,66	1,47
FeO . . .	2,22	2,35	4,29	4,78	5,40	7,93	7,77	10,96
Fe ₂ O ₃ . . .	—	—	0,63	—	0,48	1,01	2,66	0,68
Fe'' + Fe'''	2,45	2,61	5,40	5,31	6,48	9,87	11,30	12,28
Al ₂ O ₃ . . .	—	—	2,94	—	0,59	0,17	1,46	0,07
CaO . . .	—	—	—	—	Sp.	0,46	—	0,17
Na ₂ O . . .	—	—	—	—	0,00	0,35	—	0,29
K ₂ O . . .	—	—	—	—	—	0,29	—	0,17
H ₂ O . . .	2,13	2,45	1,49	—	1,07	1,31	1,70	1,28
F . . .	3,96	3,68	4,21	—	5,43	5,03	3,68	3,79
Sa . . .	101,36	100,96	101,15	—	100,72	102,16	101,42	101,73
F—OH .	1,66	1,26	1,77	—	2,29	2,13	1,55	1,60
	99,70	99,70	99,38	—	98,43	100,03	99,87	100,13
D . . .	3,183	3,194	3,202	3,249	3,236	3,275	3,273	3,320
n _α . . .	1,625	1,621	1,607	1,623	1,607	1,628	1,643	1,632
n _β . . .	1,625	1,627	1,619	1,634	1,623	1,638	1,653	1,643
n _γ . . .	1,656	1,649	1,639	1,655	1,643	1,655	1,675	—
n _m . . .	1,639	1,632	1,622	1,637	1,624	1,640	1,657	1,645
2 V gem. ber.	70°	—	77°	69°	81°	76°	68°	—
Farbe	Licht	Dunkel	Braun-gelb	—	Gelb-braun	Braun-gelb	Tiefrot-braun	Braun

Tabelle 4a.

Chondrodite.

Nr. Vorkommen	Fe ₂ O ₃	FeO	Fe'' + Fe'''	n _m	Analytiker
5. Warwick	—	2,64	2,87	1,619	Penfield
9. Mansjö	—	3,67	4,08	1,623	Eckermann
2. Mt. Somma	0,54	3,85	4,80	1,623	Thiele
10. Hermala	1,86	4,16	6,48	1,626	Järnefelt
3. Tilly Forster	0,63	5,34	6,59	1,628	Thiele
14. Brewster	—	5,91	6,66	1,628	Penfield
15. Ristienne	0,30	8,70	9,97	1,628	Rankama
16. Nordmarken	0,54	10,54	11,97	1,635	Mauzelius

Tabelle 4b.

Humite.

Nr.	Vorkommen	Fe_2O_3	FeO	$\text{Fe}'' + \text{Fe}'''$	n_m	Analytiker
2.	Mt. Somma	—	2,35	2,61	1,632	Larsen
4.	Sillböle	—	4,78	5,31	1,637	Rankama
8.	Nordmarken	0,68	10,96	12,28	1,645	Sjögren

Tabelle 4c.

Clinohumite.

Nr.	Vorkommen	Fe_2O_3	FeO	$\text{Fe}'' + \text{Fe}'''$	n_m	Analytiker
4.	Chaffeys Lake	0,46	1,27	1,87	1,642	Ontario
2.	Vesuv	—	4,83	5,40	1,639	Brush
1.	Vesuv	—	5,64	6,27	1,7467	Yale
3.	Nordmarken	0,22	14,25	16,95	1,663	Sjörgen

Tabelle 4d.

Olivine.

Nr.	Vorkommen	Fe_2O_3	FeO	$\text{Fe}'' + \text{Fe}'''$	n_m	Analytiker
1.	Windisch	—	7,36	8,18	1,668	Backlund
2.	Kosakow	—	9,13	10,15	1,670	Farsky
3.	Kapfenstein	—	9,25	10,28	1,671	Schiller
6.	St. Jean	—	9,80	10,89	1,672	—
4.	Pallaseisen	0,18	11,80	13,28	1,674	Leuchtenberg
5.	Itkul (Ural)	—	18,07	21,12	1,688	Backlund

Tabelle 4e.

Norbergite.

Nr.	Vorkommen	Fe_2O_3	FeO	$\text{Fe}'' + \text{Fe}'''$	n_m	Analytiker
2.	Franklin	0,26	0,86	1,22	1,571	Larsen
3.	Pargas	0,60	0,96	1,65	1,573	Järnefelt
5.	Norberg	0,69	0,82	1,73	1,573	Geiger

Wie man sieht, ist der Anstieg in allen Kurven gleich und entspricht mit einer Zunahme von etwa 0,002 auf 1% Eisen annähernd den Erhöhungen, wie sie in anderen Silikaten, z. B. den Glimmern, gefunden sind. Ein weiteres Beispiel wurde von mir in den Stauroolithen festgestellt. Dieser parallele Verlauf läßt sich auch auf die Olivine übertragen, die als Anfangsglied der Humitgruppe betrachtet werden können. Daß nun die Kurven der Chondrodite und Clinohumite, wie auch der Humite und Norbergite nicht zusammenfallen, liegt an den verschiedenen Gehalt an $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Der Einbau dieser Gruppe geht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Strukturuersuchungen von Bragg [7] am Olivin und der Humitgruppe in stöchiometrischer Weise vor sich; in Konstitution mit dem OH-Radikal tritt entsprechend Mg ein, während die Kieselsäure abnimmt. Dieser

Vorgang läßt sich auch als Weitung des Olivingitters auffassen, wobei der Eintritt der ersten $Mg(OH)_2$ -Gruppe nach der Optik die größte Weitung hervorruft, dagegen die anderen Gruppen weniger an der Raumweitung beteiligt sind. Dieses entspricht einem bei den Hydraten gefundenen Gesetz von Biltz, wonach das erste Molekül des Hydratwassers das Gitter am stärksten weitet. Die Humite müßten infolgedessen hinsichtlich der Abhängigkeit von der Dichte und der Gitterweitung zwischen die Clinohumite und Chondrodite zu liegen kommen. Bei der Auswertung der Literaturdaten findet man sie jedoch oberhalb der Clinohumite. Der Grund hierfür ist wohl darin zu suchen, daß sich die Dichte durch die auftretenden Verunreinigungen nicht so genau bestimmen läßt wie die Lichtbrechung. Im übrigen sind die Abstände der Kurven nicht so ausgeprägt, wie dies bei der Abhängigkeit von den Brechungsquotienten der Fall ist.

Mit der Zunahme des Eisengehalts nehmen auch Absorption und Farbe zu. Da Calcium nicht vertreten ist und dreiwertiges Eisen nur in geringen Mengen auftritt, ist in erster Linie dem Oxydul die Vertiefung der Farbe zuzuschreiben. Folgende Tabelle veranschaulicht dieses.

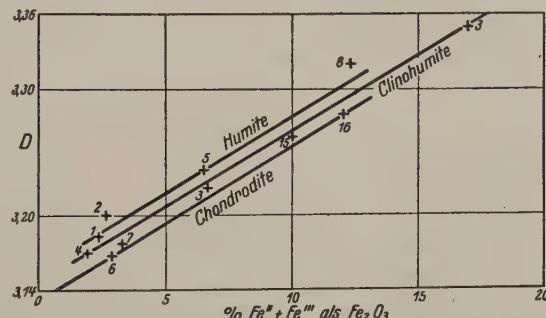


Abb. 4. Die Abhängigkeit der Dichte vom Fe-Gehalt.

Tabelle 5a.

Chondrodite.

Nr. Vorkommen	Fe ₂ O ₃	FeO	Fe'' + Fe'''	Farbe
6. Pargas	0,12	2,81	3,26	Blaßgelb
12. Pargas	0,69	4,24	5,40	Graugelb
13. Pargas	0,36	4,36	5,21	Gelbbraun
3. Tilly Forster	0,59	5,34	6,59	Braungelb
15. Ristienne	0,30	8,70	9,97	Rotbraun
16. Nordmarken	0,54	10,54	11,97	Braun

Um sicher zu gehen, wurden in erster Linie Chondrodite von dem gleichen Fundort betrachtet, die unter gleichen genetischen Bedingungen entstanden sind. So findet man in der Tabelle 5a drei Varietäten von Pargas, die eine Vertiefung der Farbe erkennen lassen. Wenn der zweite Chondroit nur eine geringe Färbung zeigt, so schaltet sich

hier vermutlich der Einfluß des Fluors ein. Gleichermaßen läßt sich auch für die Humite feststellen, bei denen ebenfalls in den dunklen Kristallen die FeO-Komponente stärker vertreten ist.

Tabelle 5b.

Nümita.

Nr.	Vorkommen	Fe_2O_3	FeO	Fe'' + Fe'''	Farbe
2.	Mt. Somma	—	2,35	2,61	Hellgelb
3.	Hermala	0,63	4,29	5,40	Braungelb
4.	Sillböle	—	4,78	5,31	Gelbbraun
5.	Pitkäjärvi	0,48	5,40	6,48	Gelbbraun
8.	Nordmarken	1,01	7,93	9,87	Braungelb
7.	Hermala	2,66	7,77	11,30	Tief-Rotbraun

Die Gesetzmäßigkeit, die bei den Brechungsquotienten gefunden ist, tritt hinsichtlich der Dichte nicht so sehr in Erscheinung, wie das Diagramm 4 und die Tabelle 6 zeigen.

Tabelle 6a.

Chondrodite.

Nr.	Vorkommen	Fe_2O_3	FeO	Fe'' + Fe'''	D	Analytiker
6.	Warwick	—	2,64	2,87	3,168	Penfield
7.	Pargas	0,12	2,81	3,26	3,179	Rankama
3.	Tilly Forster	0,63	5,34	6,59	3,224	Thiele
15.	Ristienne	0,30	8,70	9,97	3,264	Rankama
16.	Nordmarken	0,54	10,54	11,97	3,281	Mauzelius

Tabelle 6b.

Clinohumite.

Nr.	Vorkommen	Fe_2O_3	FeO	Fe'' + Fe'''	D	Analytiker
4.	Chaffeys Lake	0,46	1,27	1,87	3,170	Ontario
2.	Vesuv	—	4,83	5,40	3,222	Brush
1.	Vesuv	—	5,64	6,27	3,258	Yale
3.	Nordmarken	0,22	14,25	16,95	3,350	Sjögren

Tabelle 6c.

Humite.

Nr.	Vorkommen	Fe_2O_3	FeO	Fe'' + Fe'''	D	Analytiker
1.	Vesuv	—	2,22	2,45	3,183	Yale
2.	Mt. Somma	—	2,35	2,61	3,201	Sjögren
3.	Hermala	0,63	4,29	5,40	3,202	Järnefelt
5.	Pitkäjärvi	0,48	5,43	6,48	3,236	Järnefelt
8.	Nordmarken	0,68	10,96	12,28	3,320	Sjögren

2. Der Einfluß des Fluors auf die mittlere Lichtbrechung und den Achsenwinkel.

Der Einfluß des Fluors, der sich schon bei der Farbe bemerkbar machte, soll nunmehr für die Lichtbrechung geprüft werden. Auf Grund der größeren Anzahl der bei den Chondroditen zur Verfügung

stehenden Analysen, wurden nur solche berücksichtigt, die etwa gleichen Eisengehalt besitzen. Ein Vergleich derselben läßt unschwer einen Austausch Wasser — Fluor erkennen. Um hier ebenfalls gewisse Gesetzmäßigkeiten herauszufinden, sind die in der Tabelle 7 nach dem Fluorgehalt geordneten Chondrodite in der Abb. 5 dargestellt.

Die Kurve zeigt eine annähernd lineare Abnahme mit zunehmender F-Komponente. Dieser bei den Chondroditen gefundene Verlauf lässt sich auch für die übrigen Humitglieder feststellen. Bei der Auswertung der Ergebnisse tritt wiederum der abgestufte Anteil der $Mg(OH)_2$ -Gruppe in Erscheinung. Man erkennt, daß die Norbergite mit höchstem Wassergehalt die niedrigste Lichtbrechung aufweisen, während die

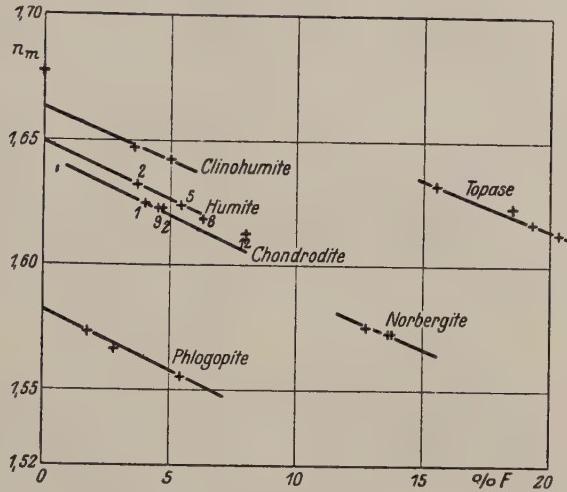


Abb. 5. Die Abhängigkeit der mittleren Lichtbrechung von der Isomorphie OH-F.

Tabelle 7a.

Chondrodite.

Nr. Vorkommen	F	H ₂ O	n _m	Analytiker
1. Pyrenäen	4,01	2,94	1,625	Thiele
9. Mansjö	4,50	2,90	1,623	Eckermann
2. Mt. Somma	5,74	2,04	1,623	Thiele
8. Christiansland	6,28	2,74	1,619	Barth

Tabelle 7b.

Humite.

Nr. Vorkommen	F	H ₂ O	n _m	Analytiker
2. Mt. Somma	3,68	2,45	1,632	Larsen
5. Pitkäjärvi	5,43	1,07	1,624	Rankama

Tabelle 7c.

Clinohumite.

Nr. Vorkommen	F	H ₂ O	n _m	Analytiker
5. Piedmont	0,03	3,04	1,678	Larsen
1. Vesuv	3,58	1,33	1,647	Yale
4. Chaffey's Lake	5,04	0,56	1,642	Ontario

Tabelle 7d.

Norbergite.

Nr.	Vorkommen	F	H ₂ O	n _m	Analytiker
1.	Franklin	12,78	0,32	1,575	Larsen
3.	Pargas	13,55	1,50	1,573	Järnefelt
5.	Norberg	13,70	2,90	1,573	Geiger

Tabelle 7e.

Phlogopite.

Nr.	Vorkommen	F	H ₂ O	n _m	Analytiker
1.	Kiautschau	1,73	3,24	1,573	Kunitz
2.	Jefferson	2,78	2,42	1,566	Kunitz
3.	Rossie	5,41	1,18	1,555	Kunitz

Tabelle 7f.

Topase.

Nr.	Vorkommen	F	H ₂ O	n _m	Analytiker
1.	Minas Geraes	15,48	2,45	1,632	Penfield
2.	Schneckenstein	18,50	0,93	1,623	Penfield
3.	Aduntschilon	19,24	0,58	1,617	Penfield
4.	Thomas Range	20,37	0,19	1,612	Penfield

wasserfreien Olivine (Abb. 3) die höchste besitzen. In der Abb. 5 sind noch die von Penfield [54] und Kunitz [38] für die Topase und Phlogopite gefundenen Werte eingetragen. In allen Gruppen geht der Austausch Wasser — Fluor gleichförmig vor sich. Somit ergibt sich ein paralleler Verlauf für alle Kurven.

In noch viel stärkerem Maße als auf die Lichtbrechung, macht sich der Einfluß der Isomorphie OH-F auf den Achsenwinkel geltend. Es war zunächst zu prüfen, ob das Eisen an der Änderung beteiligt ist, zumal dessen Wirkung in der Olivingruppe erheblich ist und sogar einen Wechsel des optischen Charakters bedingt. Wie sich aus den Tabellen 3a, 3b und 3c erkennen läßt, beträgt beispielsweise bei den Vorkommen von Brewster und Nordmarken bei gleichem Wasseranteil der Eisengehalt einmal 5,6%, zum anderen etwa 12%, der Achsenwinkel zeigt dagegen nur geringe Abweichungen. Daraus

Tabelle 8a.

Chondrodite.

Nr.	Vorkommen	H ₂ O	F	2V	Analytiker
12.	Pargas	1,00	8,03	74°	Järnefelt
15.	Ristienne	1,15	6,55	75°30'	Rankama
6.	Pargas	1,41	7,95	71°30'	Rankama
5.	Warwick	1,46	7,30	70°	Penfield
10.	Hermalia	1,86	5,99	71°	Järnefelt
2.	Mt. Somma	2,04	5,74	68°	Thiele
14.	Brewster	2,30	5,21	74°	Penfield

Tabelle 8b.

Clinohumite.

Nr. Vorkommen	H ₂ O	F	2V	Analytiker
1. Vesuv	1,33	3,58	74°	Rankama
3. Nordmarken	1,58	4,16	76°27'	Sjögren
5. Piedmont	3,16	0,03	62°	Zambonini

Tabelle 8c.

Humite.

Nr. Vorkommen	H ₂ O	F	2V	Analytiker
5. Pitkäjärvi	1,07	5,43	84°	Rankama
3. Hermala	1,49	4,21	76°	Järnefelt
1. Vesuv	2,13	3,96	70°	Yale

Tabelle 8d.

Norbergite.

Nr. Vorkommen	H ₂ O	F	2V	Analytiker
1. Franklin	0,32	12,78	49°	Larsen
3. Pargas	1,50	13,55	47°	Järnefelt
5. Norberg	2,90	13,70	44°*	Geiger

Tabelle 8e.

Topase.

Nr. Vorkommen	H ₂ O	F	2E	Analytiker
1. Utah	0,19	20,37	125°53'	Penfield
2. Aduntschilon	0,58	19,24	118°46'	Penfield
3. Sachsen	0,73	—	117°48'	Winchell
4. Schneckenstein	0,93	18,62	114°28'	Winchell
5. Böhmen	1,28	—	116°12'	Winchell
6. Minas Geraes	2,45	15,48	84°28'	Penfield

geht wohl hervor, daß dem Eisen, dem sich auch die anderen Glieder anschließen, keine größere Bedeutung zukommt. Anders liegen die Verhältnisse hinsichtlich des Austausches Wasser — Fluor. Wie die Tabelle 8 lehrt, verkleinert sich der Achsenwinkel mit zunehmendem Wassergehalt.

Die Abnahme ist aber nicht gleich in allen Gliedern. Vielmehr zeigt die Abb. 6 den stärksten Einfluß bei den Clinohumiten, der nach

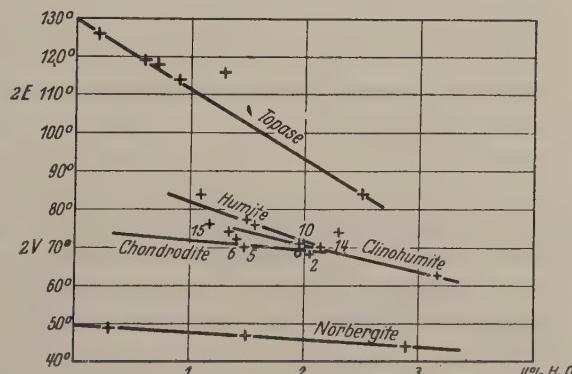


Abb. 6. Die Abhängigkeit des Achsenwinkels vom Wassergehalt.

Tabelle 9a.

Cordierite.

Nr.	1	2	3	4	5	6	7
Vor- kommen	Tvede- strand %	Ibity %	Orijärvi %	Boden- mais %	Lang- dorf %	Kondes %	Brocken %
SiO ₂ . . .	48,05	48,11	49,60	48,65	48,77	49,14	48,88
TiO ₂ . . .	—	Sp.	—	—	0,07	Sp.	—
Al ₂ O ₃ . . .	33,37	33,02	31,19	32,58	31,01	30,99	33,07
Fe ₂ O ₃ . . .	0,09	0,81	1,19	1,75	2,83	2,49	0,53
FeO . . .	4,01	4,49	4,10	4,79	5,19	7,03	8,05
Fe'' + Fe'''	4,55	5,67	6,30	7,38	8,60	10,49	9,61
MgO. . .	11,11	10,95	11,13	10,02	8,91	7,38	7,04
MnO . . .	Sp.	0,07	—	—	0,31	1,01	0,06
Na ₂ O . . .	0,26	0,12	0,21	0,15	0,16	0,10	0,09
K ₂ O . . .	0,39	Sp.	0,06	0,04	0,06	—	—
CaO . . .	0,05	Sp.	0,23	—	0,43	0,28	0,04
H ₂ O— .	—	0,11	0,08	0,10	0,29	—	0,20
H ₂ O+ .	2,75	2,72	2,33	2,39	1,99	1,69	2,21
Sa . . .	100,08	100,16	100,22	100,26	100,02	100,11	100,17
D	2,581	2,589	2,598	2,614	2,629	2,651	2,647
n _α	1,536	1,542	1,541	1,541	1,546	1,550	1,549
n _β	—	—	1,545	1,547	—	—	—
n _γ	1,543	1,548	1,547	1,550	1,558	1,563	1,560
n _m	1,540	1,545	1,544	1,546	1,552	1,556	1,555
2V	65°36'	(74°9')	78°12'	(66°24')	—	—	74°36'
Opt. Ch. .	—	—	—	—	—	—	—

den Norbergiten zu abnimmt. Eine ähnliche Gesetzmäßigkeit ist bereits von Penfield [54] für die Topase festgestellt. So kommt es, daß im Gegensatz zu dem parallelen Verlauf der Brechungsquotientenkurven die Kurven der Achsenwinkel mehr nach einem Punkt zu konvergieren scheinen.

III. Die Cordierite.

Nach den Untersuchungen der Staurolithe und der Humitgruppe ist die Möglichkeit gegeben, an das Studium der Cordierite heranzugehen. In chemischer Hinsicht sind die Cordierite zwar verhältnismäßig einfach zusammengesetzt, in der Optik zeigen sie jedoch mannigfache Unregelmäßigkeiten. Dieses kommt schon in einer durch Zwillingssbildung hervorgerufenen Felderteilung zum Ausdruck, vor allem aber in den Schwankungen des Achsenwinkels, die sogar einen Umschlag des optischen Charakters zur Folge haben können. Auch die von Winchell [72] und Shibata [64] dargestellten Kurven, die die Beziehungen der Isomorphie Magnesium—Eisenoxydul veranschaulichen,

Tabelle 9b.

Cordierite.

Nr.	8	9	10	11	12
Vor-kommen	Attu	Tsilaisina	Guilford	Haddam	Watarase
Analytik.	Pehrmann	Duparc	Dittrich	Dittrich	Shimidzu
Optik	„	„	Oppen-heimer	Oppen-heimer	„
	%	%	%	%	%
SiO ₂ . . .	50,15	49,45	49,50	48,17	48,43
TiO ₂ . . .	0,38	—	—	—	—
Al ₂ O ₃ . . .	33,07	33,08	33,01	32,53	32,36
FeO . . .	2,22	4,38	5,12	6,63	8,55
Fe ₂ O ₃ . . .	1,52	0,83	0,38	1,21	—
MgO . . .	11,01	11,04	10,42	8,86	7,81
MnO . . .	0,12	0,07	0,29	—	—
Na ₂ O . . .	0,14	0,12	—	1,40	—
K ₂ O . . .	0,08	—	—	0,49	—
CaO . . .	0,29	—	—	Sp.	0,46
H ₂ O— . . .	0,09	—	—	0,10	1,55
H ₂ O+ . . .	1,37	1,64	1,62	1,12	1,32
Sa	100,44	100,02	100,34	100,51	100,48
D	2,588	2,593	2,607	2,660	2,642
n _α	1,527	1,539	1,540	1,552	1,540
n _β	1,532	1,544	1,546	1,560	1,555
n _γ	1,538	1,548	1,548	1,561	1,559
n _m	1,529	1,5436	1,545	1,557	1,554
2 V	92°	70°	64°57'	43°26'	53°
Opt. Ch. . .	+	—	—	—	—

entsprechen nicht ganz den Gesetzmäßigkeiten, wie sie in anderen Magnesiumsilikaten gefunden sind. Gewisse Klärungen hat die in neuerer Zeit erschienene Arbeit von Dittler [15] gebracht. Diese Untersuchungen erstrecken sich aber im wesentlichen auf synthetische Cordierite, bei denen die Unregelmäßigkeiten weniger in Erscheinung treten. Um so wichtiger erschien es, die Bearbeitung der natürlichen Cordierite fortzusetzen. An Handstücken wurden folgende Vorkommen untersucht: 1. Tvedstrand, 2. Ibity, 3. Orijärvi, 4. Bodenmais, 5. Langdorf, 6. Kondes und 7. Brocken.

I. Der Austausch Magnesium — Eisenoxydul.

Die Mischbarkeit Magnesium — Eisenoxydul liegt in den Analysen durchschnittlich von 2—10%. Eisenreiche Vorkommen, von denen einige von Ramdohr [56], Shibata [64] und Winchell [72]

Tabelle 9c.

Cordierite.

Nr.	13	14	15	16	17	18
Vorkommen	Madura	Degerö	Ilmajoki	Dosi	Sasago	Tsukuba
Analytiker	Krishnan	Pehr-mann	Pehr-mann	Tanaka	Tanaka	—
Optik	“	“	“	“	“	—
	%	%	%	%	%	%
SiO ₂	48,37	48,18	49,99	43,55	43,27	—
TiO ₂	—	—	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	29,22	33,86	31,11	30,68	30,25	—
Fe ₂ O ₃	2,20	0,34	0,98	1,50	1,09	—
FeO	7,07	9,34	8,28	13,17	15,13	—
MgO	9,54	7,11	7,57	2,70	1,48	—
MnO	0,42	0,11	—	2,88	1,20	—
Na ₂ O	—	—	0,05	0,32	0,90	—
K ₂ O	—	—	Sp.	1,32	3,53	—
CaO	1,92	—	—	0,16	0,10	—
H ₂ O—	—	—	0,12	—	—	—
H ₂ O+	1,84	1,30	1,58	3,72	2,89	—
Sa	100,58	100,24	99,89	100,00	100,00	—
D	2,598	2,623	2,650	2,720	2,750	2,645
n _α	—	1,536	1,543	1,555	1,558	1,548
n _β	—	1,539	1,548	1,566	1,568	1,554
n _γ	—	1,543	1,553	1,571	1,573	1,557
n _m	—	1,539	1,548	1,564	1,566	1,553
2 V	96°	100°18'	91°29'	58°	66°	69°
Opt. Ch. . .	+	+	+	—	—	—

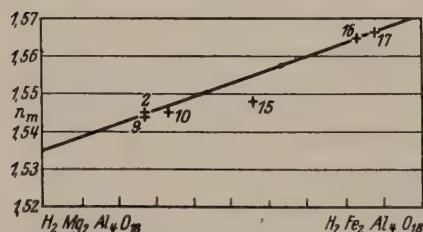


Abb. 7. Die Abhängigkeit der mittleren Lichtbrechung von dem Mischungsverhältnis der Komponenten $H_2Mg_2Al_4O_{18}$ und $H_2Fe_2Al_4O_{18}$.

Schmelzdiagramm Al, Si, Mg, Fe das Cordieritfeld mit zunehmendem Eisenoxydulgehalt nach und nach verschwindet. Es lag daher nahe, die Unregelmäßigkeiten der Winchell-Kurve in den eisenreichen Gliedern hierauf zurückzuführen. Um diese Verhältnisse genauer zu

beschrieben sind, findet man seltener. Daher nahm man an, daß hier eine Mischungslücke besteht. Durch die Untersuchungen von Dittler [15] hat sich ebenfalls herausgestellt, daß das zweiwertige Eisen nicht unbeschränkt eingeführt werden kann, und es gewinnt damit die Annahme von Rankin und Mervin [58] an Bedeutung, daß in dem

prüfen, soll mit der Isomorphie Magnesium — Eisenoxydul zugleich der Austausch Aluminium — dreiwertiges Eisen betrachtet werden. Zu diesem Zweck sind in Abb. 7, die die Abhängigkeit der Mischungskomponenten von der mittleren Lichtbrechung zeigt, nur die Glieder verzeichnet, die bei schwankendem Eisenoxydulbestand einen konstanten Gehalt an dreiwertigem Eisen aufweisen. Andererseits sind in der Abb. 2 nur Glieder eingetragen, die wie die Tabelle 10 andeutet, im Aluminium- und Eisengehalt variieren, dagegen einen gleichbleibenden Prozentsatz an zweiwertigem Eisen besitzen.

Tabelle 10:

Cordierite. Die Isomorphie Al—Fe''.

Nr.	Vorkommen	Fe_2O_3	Al_2O_3	n/m	Analytiker
1.	Tvedstrand	0,09	33,37	1,540	Thiele
10.	Guilford	0,38	33,01	1,545	Dittrich
9.	Tsilaissina	0,83	33,08	1,544	Duparc
4.	Bodenmais	1,75	32,58	1,547	Thiele
5.	Langdorf	2,83	31,02	1,552	Thiele

Die Änderungen, die die Isomorpheen Magnesium — zweiwertiges Eisen und Aluminium — dreiwertiges Eisen bei der Lichtbrechung hervorrufen, passen sich, wie namentlich der Vergleich mit der Epidot- und der Staurolithkurve zeigt (Abb. 2), den bisher in den Silikaten gefundenen Verhältnissen an. Das dreiwertige Eisen bewirkt also auch bei den Cordieriten einen stärkeren Anstieg als das Eisenoxydul, dieses wird ebenfalls bei den Überlagerungen sichtbar. Man kann daher einen Teil der Abweichungen in der Winchellschen Kurve, die sich besonders in den eisenreichen Gliedern bemerkbar machen, wohl auf eine höhere Beimischung von Eisenoxyd zurückführen, um so mehr, als im allgemeinen eisenoxydulreiche Glieder infolge Gleichgewichtseinstellungen auch eisenoxydreicher sind.

2. Die Rolle des Wassers.

In den Cordieriten ist die Rolle des Wassers nicht ganz geklärt. Es kann vorliegen als: Konstitutionswasser, Hohlraum- oder Verwitterungswasser und schließlich als hygroskopisches.

Eine konstitutionsgemäße Bindung des Wassers durch Vertretung OH—F wie in den Topasen, Glimmern und Chondroditen kommt hier nicht in Frage, da trotz sorgfältigster Prüfung niemals Fluor gefunden werden konnte. Eine weitere Bestätigung hat wohl Dittler [15] mit der Synthese gebracht. Die von ihm hergestellten Cordierite erwiesen sich als fluorfrei, obwohl Mineralisatoren wie Magnesiumfluorid verwendet wurden. Der Entscheid bleibt dann noch zwischen Hohlraum- und Verwitterungswasser. Hierfür lässt sich auf optischem Wege ein

Entscheid treffen. So findet nach Hey [29] keine Weitung des Gitters bei den Zeolithen statt. Nur geringe Änderungen zeigen sich durch Einlagerung des Wassers in die Hohlräume bei der Dichte, während die Lichtbrechung konstant bleibt. Anders verhält es sich bei der Verwitterung und Zersetzung. Infolge Hydrolyse wird ein Teil der zweiwertigen Basen abgespalten und durch Wasser ersetzt; damit finden zunächst die geringen Schwankungen im Ferro- und Magnesiumgehalt ihre Erklärungen, die sich beim Ersatz Kieselsäure-Magnesium durch Aluminium bemerkbar machen, eine Erklärung. Als Maß der Gitterweitung kann die Lichtbrechung gelten, so hat sich dieser Einfluß beim

Studium der Zirkone [39] besonders bemerkbar gemacht. Bringt man nun die mittlere Lichtbrechung der Cordierite in Beziehung zum Wassergehalt, so ergibt sich, wenn man die beiden Oxydationsstufen des Eisens ausschaltet, eine Erniedrigung der Bre-

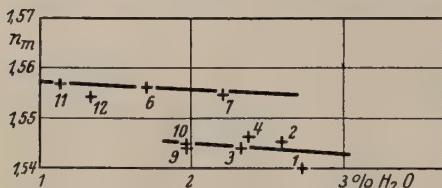


Abb. 8. Die Beziehung der mittleren Lichtbrechung zum Wassergehalt.

chungsquotienten. Die Abb. 8, die diese Beziehungen veranschaulicht, bringt zwei an nähernd parallel verlaufende Kurven, in denen die Verhältnisse einmal bei gleichbleibendem höheren, zum anderen bei entsprechend tieferem Eisengehalt dargestellt sind.

Die Gitterweitung muß sich in ähnlicher Weise auch für die Dichte feststellen lassen. Zu diesem Zweck ist in der Abb. 9, wo die Dichte zum Eisengehalt in Beziehung gesetzt wurde, der Einfluß des Wassers ausgeschaltet.

Tabelle II.

Cordierite.

Nr. Vorkommen	FeO	Fe ₂ O ₃	Fe'' + Fe'''	D	Analytiker
9. Tsilaisina	4,38	0,83	5,70	2,593	Duparc
5. Langdorf	5,19	2,83	8,60	2,629	Thiele
12. Watarase	8,55	0,00	9,50	2,642	Shimidsu
6. Kondes	7,03	2,49	10,49	2,651	Thiele
16. Dosi	13,17	1,50	16,80	2,720	Tanaka

Man erkennt bei linearem Anstieg, der den Prehniten [26], Epidoten [68] und Staurolithen parallel läuft, gewisse Unregelmäßigkeiten. So sind die geringen Abweichungen in den Punkten 12 u. 16 vermutlich auf den Wassergehalt zurückzuführen.

3. Die Isomorphie Kieselsäure = Magnesium — Aluminium.

Wie man aus den Analysen erkennt, liegt in einigen Cordieriten die Kieselsäure etwas höher als der Formel entspricht. Es läßt sich ferner zeigen, daß in diesen Analysen der Aluminiumgehalt absinkt.

Eine genaue Aufrechnung der Gewichtsprozente auf Molprozente lehrt nun, daß in den kieselsäurericheren Gliedern auch das Magnesium im allgemeinen höher liegt. Wenn dieses nicht in allen Fällen zutrifft, so dürfte die Ursache in der durch Verwitterung hervorgerufenen Hydrolyse zu suchen sein. Man kommt dann bei der Mehrzahl der Analysen zu einem Austausch Kieselsäure = Magnesium — Aluminium, auf den schon Gößner in seinen

Strukturuntersuchungen hinwies. Dieser Austausch findet seine Begründung in der Übereinstimmung sowohl der Summen der Ionenradien wie auch der Koordinationszahlen.

Das amphotere Aluminium vermag mit seinen Koordinationszahlen 6 und 4 sowohl die Stelle des Magnesiums wie auch die Stelle des Kieselsäuretetraeders einzunehmen. Diesen Austausch passen sich die von mir ausgeführten Analysen an, soweit sie in dem Verhältnis Kieselsäure — Magnesium variieren. Um hierfür eine Bestätigung auf optischem Wege zu erbringen, ist in der folgenden Abb. 10 das Mischungsverhältnis der beiden Komponenten $MgSi - AlAl$ in Beziehung zur Lichtbrechung gebracht unter weitmöglichster Ausschaltung der verschiedenen Einflüsse des Eisens und des Wassers.

Die Mischbarkeit der beiden Komponenten erstreckt sich aber nur auf ein kleines Intervall, im Gegensatz zu dem größeren Einfluß der Tonerdekomponente, den Dschang [17] beim Studium der Chlorite und Kunitz [40] für die Hornblenden feststellten. Jedoch haben die Experimente von Dittler ergeben, daß Magnesium und Aluminium sich in verschiedenem Maße einführen lassen.

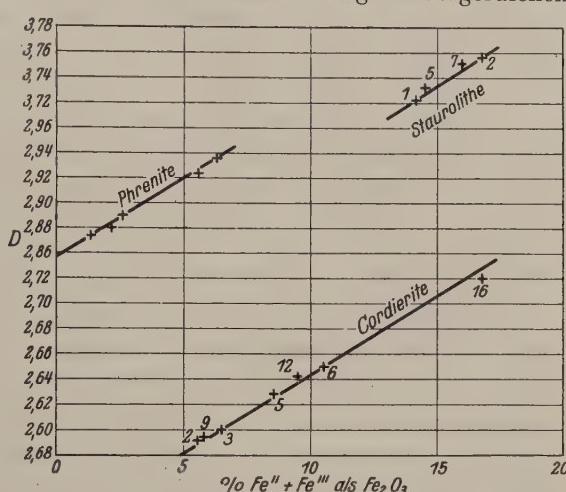


Abb. 9. Die Abhängigkeit der Dichte vom Gesamt-eisengehalt $Fe'' + Fe'''$.

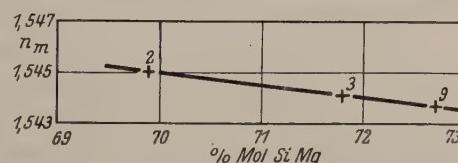


Abb. 10. Die Beziehung der mittleren Lichtbrechung zu dem Austausch Kieselsäure-Magnesium-Aluminium in den Cordieriten.

4. Die Beziehung des Achsenwinkels zum Chemismus.

Nachdem der Einfluß des Wassers und der der Isomorpheen $\text{FeO} - \text{MgO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ und $\text{SiMg} - \text{AlAl}$ erkannt und festgelegt ist, kann im folgenden der Achsenwinkel unter Ausschaltung der einzelnen Faktoren betrachtet werden. Wie die Analysetabelle andeutet, wird der Achsenwinkel in erster Linie durch den Eisengehalt erniedrigt, eine Abhängigkeit, die bereits Oppenheimer [49] an einigen Cordieriten erkannte. Nach den neueren Untersuchungen von Pehrmann [52] an positiven Cordieriten, die z. T. einen beträchtlichen Eisengehalt aufweisen, trifft dies jedoch nicht so sicher zu. Die positiven Vorkommen, die neben einem höheren Eisengehalt, auch einen entsprechend hohen Kiesel säureanteil besitzen, haben durchweg einen großen Achsenwinkel.

Der Achsenwinkel selbst ist bei der sehr schwachen Doppelbrechung großen Schwankungen unterworfen. Die Doppelbrechung bewegt sich im allgemeinen innerhalb der Grenzen 0,007 bis

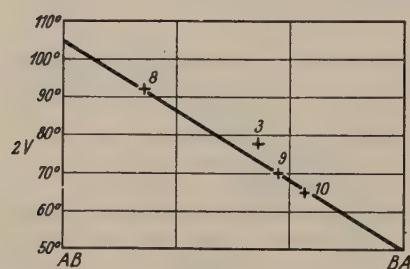


Abb. 11. Abhängigkeit des Achsenwinkels von dem Mischungsverhältnis Magnesium-Eisenoxydul.

0,013. Zwischen den Brechungsquotienten n_a und n_γ variiert n_β , wobei die drei nach der Formel $\operatorname{tg} 2V = \sqrt{\frac{n_\beta - n_a}{n_\gamma - n_\beta}}$ zum Achsenwinkel in Beziehung stehen. Leicht einzusehen ist, daß $2V$, wenn sich

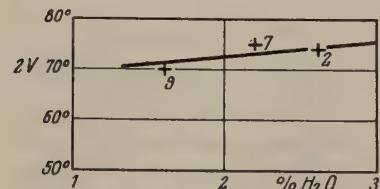


Abb. 12. Die Abhängigkeit des Achsenwinkels vom Wassergehalt.

n_β nur um kleine Beträge von der n_γ -Kurve entfernt, stärkeren Änderungen unterworfen ist. Diese Änderungen können sogar einen Wechsel des optischen Charakters vom negativen zum positiven hervorrufen, wie es beispielsweise bei den Olivinen vorliegt. Infolge dieser Schwankungen sind bisher

keine genaueren Abhängigkeiten des Achsenwinkels vom Eisengehalt angegeben, obwohl einige Zusammenstellungen von Oppenheimer [49], Pehrmann [52], Shibata [64] und Winchell [72] bereits veröffentlicht sind, die gewisse Beziehungen erkennen lassen. Die Tabelle 12 bringt zunächst die Beziehung von $2V$ zu dem Mischungsverhältnis Magnesumoxyd — Eisenoxydul unter Berücksichtigung der anderen Faktoren.

Tabelle 12.

Cordierite.

Nr.	Vorkommen	FeO	MgO	$2V$	Analytiker
10.	Guildford	5,12	10,42	64°57'	Dittrich
9.	Tsilaisina	4,38	11,04	70°0'	Duparc
3.	Orijärvi	4,10	11,13	78°12'	Thiele
8.	Attu	2,22	11,01	92°0'	Pehrmann

Im Gegensatz zum zweiwertigen Eisen scheint das dreiwertige von entgegengesetzter Wirkung zu sein, was sich aber bei dem geringen Anteil am Aufbau des Cordieritmoleküls nicht so sicher nachweisen läßt. Dagegen ist das Wasser von einiger Bedeutung. Dieses veranschaulicht Abb. 12. Mit dem steigenden Gehalt an Wasser weist der Achsenwinkel eine zunehmende Tendenz auf.

Beide Kurven waren

zuvor nötig, um den Einfluß der Isomorphie SiMg — AlAl klarzustellen. Ordnet man in der Tabelle 13 die Glieder nach dem Kieselsäure- bzw. Aluminiumgehalt, so bestätigt sich die Beobachtung, daß die positiven Glieder den größeren Kieselsäureanteil besitzen.

Tabelle 13.

Isomorphe SiMg — AlAl.

Nr.	Vorkommen	SiMg	AlAl	$2V$
1.	Tvedstrand	69,90	20,30	65°36'
4.	Bodenmais	70,67	20,06	66°24'
3.	Orijärvi	71,81	19,76	78°12'
15.	Ilmajoki	74,14	19,51	91°26'

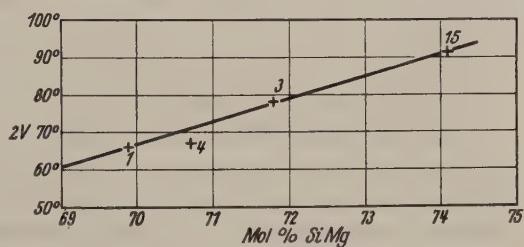


Abb. 13. Die Abhängigkeit des Achsenwinkels von dem Austausch Kieselsäure = Magnesium-Aluminium.

Dieses macht sich in der graphischen Darstellung der Abb. 13 in einem bedeutenden Anstieg des Achsenwinkels geltend. Zu ähnlichen Resultaten kommt Dittler [15] bei seinen synthetischen Cordieriten. Die Größe des Achsenwinkels wird also demnach in erster Linie von diesem Austausch bestimmt und übertrifft noch die Einwirkungen der anderen isomorphen Beimischungen. Man hat daher wohl genügend Grund, den Wechsel des optischen Charakters vor allem der Kieselsäurekomponente zuzuschreiben.

C. Schluss: Die genetischen Beziehungen der Magnesium-Aluminium-Silikate.

Mit dem Studium der Humitgruppe, der Staurolithe und der Cordierite, in das die Untersuchung der Andalusite, Sillimanite und Disthene einbezogen werden konnte, sind einige der wichtigsten Aluminium- und Magnesiumsilikate des Kontakts in ihren chemischen, physikalischen und optischen Beziehungen untersucht. Auf Grund der gefundenen Isomorpheen Magnesiumoxyd — Eisenoxydul, Aluminiumoxyd — dreiwertiges Eisen und Hydroxyl — Fluor stellen sich diese Silikate in ihren Einwirkungen auf die optischen Eigenschaften vollständig in den Rahmen der bisher erforschten Silikatgruppen. So sei zum Schluß noch auf einige genetische Korrelationen in den natürlichen Vorkommen eingegangen.

Die Zahl der Magnesium- und Aluminiumsilikate, die am Kontakt auftreten, ist von sehr großer Mannigfaltigkeit, wie bereits von Esskola [19] und Goldschmidt [27] beschrieben ist. Will man hier Ordnung hineinbringen, so müssen in erster Linie die physikalisch-chemischen Bedingungen, Gasgehalt, Temperatur und Druck, mit in Betracht gezogen werden.

Im pneumatolytischen Kontakt sind unter magnesium- und aluminiumhaltigen Silikaten vorwiegend fluorhaltige Mineralien charakteristisch. Von den Aluminiumsilikaten sind vor allem Topas und Zunyit zu nennen, andererseits Glimmer, wie Muskovit, Phlogopit und Biotit und schließlich fluorhaltige Hornblenden, wie Pargasit, die sowohl aluminium- als auch magnesiumhaltig sind, sie treten oft gemeinsam auf und vermitteln den Übergang zwischen den tonerde- und magnesiumhaltigen Gesteinen. Topas ist dagegen fast ausschließlich an aluminiumreiche Tonschiefer oder saure Gesteine geknüpft; die Humite und Chondrodite aber nur an die basischen Mg-Gesteine, wie Dolomite und dolomitähnliche Marmore, im rein thermischen Kontakt fehlen sie fast vollständig.

Dafür ist im thermischen Kontakt die Zahl der Minerale durch den Zutritt von Oxyden wie Korund und Spinell weit größer. Letztere treten erst bei höheren Temperaturen endogen als Einschlüsse in basische Syenite und Nephelinsyenite auf. An Hand der natürlichen Vorkommen im Kontakt läßt sich nun zeigen, daß Korund und Periklas, sobald Quarz hinzutritt, mehr oder weniger verschwinden; an ihrer Stelle finden sich vor: Sillimanit, Andalusit, mit zunehmendem Magnesium- und Eisengehalt Cordierit, Almandin, Saphirin, Gedrit, rhombischer Augit. Der Eisenterdegranat nimmt hierbei zunächst den Eisengehalt aus den Gesteinen auf, so daß der Cordierit eisenärmer erscheint. Almandin und Cordierit sind auch als endogene Einschlüsse

in den Graniten, z. B. von Abo anzutreffen; es werden also im allgemeinen nicht die Temperaturen erreicht, bei denen ein Zerfall des Cordierits in Sillimanit und Magnetit stattfindet.

Herrscht nun am Kontakt höherer Druck, wie er bei der Dyna-metamorphose in Erscheinung tritt, so wird Sillimanit bzw. Andalusit durch Disthen mit niedrigerem Molekularvolumen ersetzt. An Stelle Cordierit bildet sich vorwiegend Staurolith mit höherer Dichte, während Granat beständig bleibt. Staurolith und Almandin sind im Gegensatz zu dem spezifisch leichten Cordierit in der Regel sehr eisenreich und es besteht so die Möglichkeit, daß der Druck die Bildung eisenreicher Silikate zu befördern scheint.

D. Literaturverzeichnis.

1. Anscheles, Optical character of cordierite after the action of ratio. Z. f. Krist. 23, 235 (1894). — 2. Archiardi, Der Cordierit der turmalinführenden Gänge im Granit von St. Piero in Campo. Z. f. Krist. 35, 310 (1922). — 3. Barth, T., On Contact Minerals from the Pre-Cambrium in Southern Norway. Norsk. Geol. Tid. 8, 94 (1924). — 4. Bergeat, Der Cordieritandesit, seine andalusitführenden Einschlüsse und die diagenetischen Beziehungen zwischen dem Andalusit, Sillimanit, Biotit, Cordierit, Orthoklas und Spinell. Z. f. Krist. 53, 524 (1914). — 5. Berg, R., Oxychinolintrennung. Z. f. anal. Chem. 71, 23 (1927). — 6. Blitz, W. H., Ausführung quant. Anal. 1930. — 7. Bramall und Rao, The variable composition of cordierite. Min. Mag. 24, 254 (1936). — 8. Bragg, W. L., The structure of silicates. Z. f. Krist. 74, 262 (1930). — 9. Brauns, E., Die kristallinen Schiefer des Laacherseegebietes. 33 (1911). — 10. Burri und Pargapondel, Cordierite. Schweiz. Min. pet. Mitt. 238 (1936). — 11. Bücking, Cordierit von Nord-Celebes aus dem sog. verglasten Sandstein. Z. f. Krist. 36, 654 (1902). — 12. Cardoso, M., Röntgenographische Feinbaustudien am Cyanit und Staurolith. Z. f. Krist. 66, 485 (1928). — 13. Chacko, C., Optically positive cordierite. Geol. Mag. 462 (1916). — 14. Christschoff, Über eigentümliche Flüssigkeitseinschlüsse im Cordierit von Bodenmais. Min. pet. Mitt. 6, 323. — 15. Dittler und Köhler, Über synthetische Cordierite. Zbl. f. Min. 1938. — 16. Doelter, Handb. f. Min. — 17. Dschang, G. L., Beziehung zwischen chemischer Zusammensetzung und den physikalisch-optischen Eigenschaften innerhalb der Chloritgruppe. Chem. d. Erde 1931, 416. — 18. Eckermann, H., The Rocks and Contact Minerals of the Mansjö Mountain. Geol. For. Stockholm 1922, 279. — 19. Eskola, P., The Contact Phenomene Between Gneiss and Limestone in Western Massachusetts. J. Geol. 30, 270 (1922). — 20. Farrington, The chemical composition of Iolith. Amer. J. 1892, 1. — 21. Faust, G. T., The fusion relations of iron orthoklas. Amer. Min. 21, 735 (1936). — 22. Fromme, J., Titr. Eisenoxydulbestimmungen. Min. pet. Mitt. 28, 323 (1909). — 23. Friedl, W., Beitrag zur chem. Kenntnis des Stauroliths. Z. f. Krist. 10, 366 (1893). — 24. Frebold, Versuch einer Deutung der Kieslagerstätten von Lam und Bodenmais. Zbl. f. Min. 1929 A, 143. — 25. Fresenius, L., Die Fluorbestimmung in Silikatgesteinen. Z. f. anal. Chem. 75, 65 (1928). — 26. Gädeke, R., Die gesetzmäßigen Zusammenhänge und Anomalien in der Vesuviangruppe und einigen anderen Kalksilikaten. Chem. d. Erde 11, 4 (1938). —

27. Goldschmidt, V. M., Die Kontaktmetamorphose im Christianagebiet. *Math.-nat. Kl.* 1, 358 (1911). — 28. Goßner, B., Beitrag zur Mineralogie des Bayer. Waldes und zur Kenntnis des chem. Zusammensetzung der Reihe Almandin, Spessartin und Cordierit. *Zbl. f. Min.* 1932 A, 2. — 29. Hey, M. H., Studies on zeoliths. *Min. Mag.* 23, 51—125 (187) (1932). — 30. Hackl, O., Die Fluorbestimmung in Silikatgesteinen. *Z. f. anal. Chem.* 97, 254 (1934). — 31. Hintze, Lehrb. d. Min. — 32. Hillebrand, W. u. F., Analysis of silicat and carbonate rocks. 1919. — 33. Hörnet, F., Beiträge zur Kenntnis des Stauroliths. Inaug.-Diss., Heidelberg 1915. — 34. Kind, A., Der magmatische Apatit, seine chemische Zusammensetzung und seine physikalisch-optischen Eigenschaften. *Chem. d. Erde* 12, 50 (1938). — 35. Koch, G., Chem. und physikalisch-optische Zusammenhänge innerhalb der Sprödglimmergruppe. *Chem. d. Erde* 9, 453 (1935). — 36. Koechlin, R., Über den Staurolith. *Min. pet. Mitt.* 35, 112 (1922). — 37. Krishnan, M. S., Note on cordierite in a cordierit-gneiss from Madura district, Madras, India. *Min. Mag.* 20, 248 (1924). — 38. Kunitz, W., Die Beziehung zwischen der chemischen Zusammensetzung und den physikalisch-optischen Eigenschaften innerhalb der Glimmergruppe. *N. J. f. Min. BB.* 1924, 50 A, 365. — 39. Derselbe, Die Rolle des Titans und Zirkons in den gesteinsbildenden Silikaten. *N. J. f. Min. BB.* 1936, 70 A, 385. — 40. Derselbe, Die Isomorpheverhältnisse in der Hornblendegruppe. *N. J. f. Min. BB.* 1929, 60, 171. — 41. Larsen, E. S., The optical properties of the humite group. *The Amer. Min.* 1923, 354. — 42. Levy und Lacroix, Doppelbrechung und Brechungsindizes. *Z. f. Krist.* 18, 324. — 43. Dieselben, Mineralien der Humitgruppe. *Z. f. Krist.* 1888, 647. — 44. Mauzelius, R. und Sjögren, Hj., Zur Mineralogie Schwedens. *Z. f. Krist.* 26, 94 (1896). — 45. Mellis, Zur Kenntnis der optischen Eigenschaften des gesteinsbildenden Chondrodits von Pargas. *For. Förh.* 49 (1922). — 46. Niggli, P., Silikate zwei- und dreiwertiger Elemente mit relativ geringem Wassergehalt. *Z. f. Krist.* 57, 312. — 47. Naray-Szabo, The structure of staurolith. *Z. f. Krist.* 71, 103 (1929). — 48. Niggli, P., Lehrb. d. Min. — 49. Oppenheimer, L., Über Cordierit. Inaug.-Diss., Heidelberg 1914. — 50. Osann, A., Über den Cordierit-Andesit von Hoyazo. *Z. d. geol. Ges.* 40, 48 (1889). — 51. Otto, H., Die Rolle des Mangans in den Mineralien. *Min. pet. Mitt.* 47, 89 (1935). — 52. Pehrmann, G., Über optisch positiven Cordierit. *Acad. Aboensis Math.* 6, 47 (1932). — 53. Penfield und Pratt, S. L., On the chemical composition of staurolith and the regular arrangement of the carbonaceous inclusions. *Amer. J. of Sc.* 1894. — 54. Penfield, S. L., Über die chem. Zusammensetzung des Topases und dessen Beziehung zu seinen physikalischen Eigenschaften. *Z. f. Krist.* 1894, 321. — 55. Penfield, S. L. und Howe, T. H., On the chemical composition of the chondrodite, Humite and Clinihumite. *Amer. J. of Sc.* 47, 188 (1894). — 56. Ramdohr, Die Eisenerzlager des Oberharzer Diabaszuges. *N. J. f. Min. BB.* 1924 A, 365. — 57. Rankama, K., On the Mineralogy of Some Members on the Humitgroup Found in Finnland. *Bull. Com. geol. de Finl.* 123, 82 (1938). — 58. Rankin und Mervin, The ternary System $MgO-Al_2O_3-SiO_2$. *Amer. J. of Sc.* 45, 301 (1918). — 59. Ray, P., Die Verwendung von Hexamethylentetramin als analytisches Reagens. *Z. f. anal. Chem.* 1931, 17. — 60. Read, H. H., On the occurrence of Iron-riche Cordierite in Aberdeenshire. *Geol. Mag.* 66, 547 (1929). — 61. Retgers, J. W., Beiträge zur Kenntnis des Isomorphismus. *Z. f. phys. Chem.* 4—8. — 62. Rosenbusch-Wülfing, Lehrb. d. Min. und mikr. Physiographie Bd. 1 (1927). — 63. Rutherford, I., Optically positive cordierite in the Shisseney gneiss of Sheridan, Manitoba. *N. J. f. Min.* 1936, 492. — 64. Shibata, H., Graphic intergrowth of cor-

dierite and quartz in pegmatites. Jap. J. of geol. 1936, 213. — 65. Sjögren, Hj., Chondrodit von Kafveltorp. Z. f. Krist. 7, 113 (1882). — 66. Steiger, G. und Mervin, H. E., Die Fluorbestimmung in Silikatgesteinen. Z. f. anal. Chem. 55, 398. — 67. Taylor, und West, The structure of norbergite and the structure scheme of the chondrodite series. Z. f. Krist. 1929, 361. — 68. Tempel, H. G., Der Einfluß der seltenen Erden und einiger anderer Komponenten auf die physikalisch optischen Eigenschaften innerhalb der Epidotgruppe. Inaug.-Diss., Chem. d. Erde 1938, II. — 69. Treadwell, W. D., Quant. Analyse. — 70. Weibull, M., Über Barylit und Cordierit. Z. f. Krist. 36, 190 (1920). — 71. Weinschenk, Die Kieslagerstätte im Silberberg bei Bodenmais. Z. f. Krist. 44, 196 (1908). — 72. Winchell, A. N., Cordierite. The Amer. Min. 1937, 1175. — 73. Derselbe, Elements of optical mineralogy 1927, 221. — 74. Wingard, Die chemische Zusammensetzung der Humitmineralien. Z. f. Krist. 11, 444 (1886). — 75. Wolff, F. v. und Jäger, W., Die mechanische Phasenanalyse. Handb. d. biol. Arbm. Abt. 1930, 10.

Über die Löslichkeit von Kieselsäure in schwach sauren und alkalischen Lösungen.

Von Carl W. Correns.

Sedimentpetrographisches Institut der Universität Göttingen.

Mit 1 Abbildung im Text.

Über das Verhalten der Kieselsäure in der Natur besteht noch vielfach Unklarheit. Sowohl über die Frage nach der Transportart wie erst recht nach den quantitativen Verhältnissen des Transports unter den Bedingungen der Erdoberfläche, wie er für die Sedimentbildung so wichtig ist, fehlen klare Angaben. Allerdings hat die Frage, unter welchen Bedingungen die Kieselsäure in echter Lösung vorhanden sein kann und in welchen molekularen Formen sie dabei auftritt, die Chemiker schon lange und intensiv beschäftigt. Eine kritische Zusammenstellung neuerer Erfahrungen hat Zocher gegeben. Bei den im folgenden mitgeteilten Versuchen wurde auf dieses Problem nicht näher eingegangen, sondern einfach die Frage zu beantworten versucht, in welchen Mengen Kieselsäure in schwach sauren und alkalischen Lösungen echt gelöst oder so fein dispers enthalten sein kann, daß die Teilchen Ultrafeinfilter passieren.

Die Versuche wurden in der Art angestellt, daß je 1,3 g „Kiesel säurehydrat“ von Kahlbaum mit je 1000 ccm Lösung angesetzt wurden. Das sehr reine Kieselsäurepräparat enthielt 30,03 % Wasser (bestimmt aus dem Glühverlust). Die Lösungen wurden mit H_2SO_4 auf die p_H -Werte 0, 3 und 5 gebracht, für den p_H -Wert von 6 wurde gewöhnliches destilliertes Wasser verwendet. Eine alkalische Lösung von p_H 11 wurde durch Ammoniak hergestellt. Jede Versuchsreihe war doppelt. Die Flaschen aus Jenaer Glas wurden täglich geschüttelt. Alle 8 Tage, später in größeren Abständen, wurden je 15 ccm eines p_H -Wertes aus einer Versuchsreihe entnommen, ultrafiltriert und die Kieselsäure nach der Methode von Dienert und Wandebulcke (genaue Vorschrift bei Wattenberg 1931) kolorimetrisch bestimmt. Dieses Verfahren beruht darauf, daß Silikatlösungen mit Ammoniummolybdat eine Gelbfärbung ergeben, die mit einer Pikrinsäurelösung verglichen

wird. Nach der Vorschrift sollen die Silikatlösungen etwa den p_H -Wert von 2 besitzen. Die nach dieser Methode bestimmten Werte weichen weit ab von den Werten, die nach Abschluß der Versuche, nach 8 bis 9 Monaten, durch Eindampfen und Abrauchen mit Flußsäure gefunden wurden (Tabelle). Nur bei dem p_H -Wert der Lösung von 3

p_H -Werte	Millimol SiO_2 im Liter nach 8 Monaten	
	Kolorimetrisch als Molybdat	gravimetrisch
0 . . .	0	1,65 ¹⁾
3 . . .	0,53	0,65
5 . . .	0,79	1,81
6 . . .	0,86	3,63
11 . . .	1,0	6,3

stimmen die Zahlen wenigstens annähernd überein. Dies scheint dafür zu sprechen, daß die Abweichungen der kolorimetrischen Methode mit der Veränderung der H^+ -Ionenkonzentration zusammenhängen. Dabei ist vor allem zu berücksichtigen, daß es sich bei unseren Versuchen um sehr viel höhere Konzentrationen handelt, als sie sonst kolorimetrisch bestimmt wurden. Nun liegt das Minimum der Löslichkeit in der Nähe von p_H 3 und steigt zu p_H 2 nur wenig an, so daß also schon aus diesem Grunde in einer auf p_H 2 abgestimmten Lösung so hohe Werte, wie sie bei den anderen p_H -Zahlen auftreten, kolorimetrisch überhaupt nicht gefunden werden können. Außerdem verändert die Abstimmung der Lösung auf den p_H -Wert 2 durch Zugabe von Säure oder Alkali sicherlich den Zustand der Kieselsäure. Die Änderung kann offenbar soweit gehen, daß die Kieselsäure wenigstens z. T. zu so großen Teilchen aggregiert wird, daß sie vom Ultrafilter zurückgehalten werden, d. h. also, mindestens in den Solzustand übergeführt wird.

Andererseits sind bei der gewichtsanalytischen Methode keine derartigen Fehler zu erwarten. Hier ist nur die Frage zu diskutieren, wieweit etwa die Ultrafilter Einfluß auf die Kieselsäuremenge haben. Wir verwendeten Ultrafeinfilter „fein“ von der Membranfiltergesellschaft Göttingen. Die Filter „feinst“ wurden nicht benutzt, weil die Filtration so langsam erfolgte, daß eine beträchtliche Verdampfung der Lösung eintrat. Die Porenweite der Ultrafeinfilter „fein“ ist so klein, daß gröbere Eiweisstoffe zurückgehalten werden. Kolloide Kieselsäure im Analysengang wird schon von den Ultrafeinfiltern „grob“ nicht mehr durchgelassen. Es kann sich also in unseren Versuchen bei der Kieselsäure, die durch die Ultrafilter lief, nur um aller-

¹⁾ Dieser Wert beruht nur auf einer Bestimmung, die anderen auf zwei.

kleinste Kolloidteilchen oder um echt gelöste Kieselsäure handeln, jedenfalls um solche Kieselsäure, die sich auch in ihrem Verhalten in der Natur nicht wesentlich von echten Lösungen unterscheidet. Bei der 8—9 Monate langen Versuchsdauer wird man auch annehmen dürfen, daß das Gleichgewicht zwischen Bodenkörper und Lösung wirklich eingetreten ist, auch wenn eine Kontrolle des Eintretens des Gleichgewichts, wie sie durch das kolorimetrische Verfahren be-

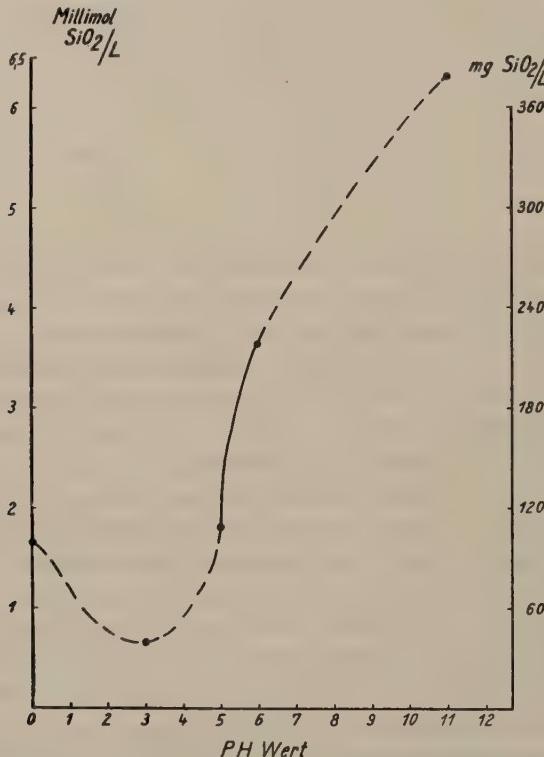


Abb. 1. Löslichkeit von Kieselsäure bei verschiedenen Wasserstoffionenkonzentrationen.

absichtigt war, nicht durchgeführt werden konnte. Schließlich ist noch zu berücksichtigen, daß die Lösungen auch aus dem Jenaer Glas bei der langen Versuchsdauer Kieselsäure aufnehmen. Das störte unsere Versuche nicht, weil die aufgenommene Menge Alkali so gering war, daß die Wasserstoffionenkonzentration während der Versuche konstant blieb, und weil es uns nur darauf ankam, den Sättigungswert für die Kieselsäure festzustellen. Wir dürfen also die gewichtsanalytisch gefundenen Zahlen als Sättigungswerte des Wassers bei verschiedenen Wasserstoffionenkonzentrationen annehmen.

Diese Werte sind auch in der Abb. I eingetragen. Aus ihr können wir über das Verhalten der Kieselsäure im sedimentären Kreislauf einige Aussagen ablesen. Die überhaupt in Lösung befindliche Menge Kieselsäure ist unterhalb p_H 11 im analytischen Sinne gering. Erst von diesem Wert an steigt sie auf über 400 mg SiO₂ im Liter. Andererseits sind aber für geologische Ausmaße die Gehalte an Kieselsäure bei den p_H -Werten 5—8 recht beträchtlich. Dabei ist besonders wichtig, daß in den natürlichen Gewässern die Sättigungswerte nach unseren bisherigen Erfahrungen nicht erreicht werden. Im biologisch wenig beeinflußten Tiefenwasser des Meeres beträgt der Gehalt nach Wattenberg 1938 etwa 2 mg SiO₂ im Liter. Dort wo Diatomeen die Kieselsäure verbrauchen, ist der Gehalt wesentlich niedriger. In den Flusswässern Nordamerikas werden von Moore und Maynard (s. Correns 1939) Gehalte von 2,8—9,8 mg SiO₂ im Liter angegeben. Das sind alles Gehalte, die weit unter der Sättigungsgrenze liegen. Es besteht deshalb gar keine Veranlassung anzunehmen, daß die Kieselsäure in Flüssen und Meeren im Solzustand vorhanden sei, insbesondere gilt dies für die Flusswässer mit ihrem niedrigen Elektrolytgehalt. Höhere Konzentrationen kommen wohl sicherlich in Verwitterungslösungen besonders in ariden Gebieten vor, wie die dort auftretenden Kieselausscheidungen beweisen.

Die Ausscheidung der Kieselsäure aus der Lösung kann auf verschiedene Weise vor sich gehen, entweder durch Änderung der Konzentration der Lösung, z. B. durch Verdunsten, d. h. also durch ein Überschreiten der Sättigungscurve in Abb. I von unten nach oben, oder durch Veränderung der Wasserstoffionenkonzentration, also durch ein Verschieben der Grenzlinie von rechts nach links im rechten und von links nach rechts im linken Teil. Bei einer derartigen Ausscheidung von Kieselsäure wird diese zunächst als Sol auftreten. Diese Kieselsäuresole gehorchen dann wieder anderen Bedingungen als die Lösungen, sie können nicht nur durch weitere Verdunstung zu Gelen eintrocknen, sondern auch durch Elektrolyte zu Gelen ausgeflockt werden. Sie sind aber ziemlich stabil. Das Optimum der Ausflockung liegt bei einer Alkalinität von 0,04 n Kalilauge, das ist also ein p_H -Wert, der zwischen 12 und 13 liegt. Im einzelnen sind unsere Kenntnisse über die Stabilität solcher Sole bei verschiedenen Konzentrationen und p_H -Werten noch sehr gering. Von den Lösungen unterscheiden sich die Sole vor allem auch dadurch, daß sie durch enge Poren, wie sie in Membranen und in feinporigen Gesteinen wie Tonen vorliegen, nicht wandern können.

Ein dritter Fall der Ausscheidung der Kieselsäure ist die Reaktion mit anderen z. B. Al-Ionen. Diese Bildung von Silikaten hängt natür-

lich von den Löslichkeitsprodukten ab, und davon wissen wir noch nichts. Wir können auf Grund unserer Untersuchungen nur sagen, unter welchen Bedingungen Kieselsäure überhaupt transportfähig ist. Über die Unterschiede im Verhalten von Aluminiumhydroxyd- und Eisenverbindungen gegenüber Kieselsäure finden sich Angaben bei v. Engelhardt und beim Verfasser (1939, Abb. 3). Schließlich kann die Kieselsäure auch durch Organismen z. B. Diatomeen aus der Lösung entfernt werden. Auch hierzu ist es, wie im dritten Fall, nicht nötig, daß die Sättigung erreicht ist.

Literaturverzeichnis.

Correns, Carl. W., Die Sedimentgesteine in: Barth, Correns, Eskola, Die Entstehung der Gesteine. Berlin 1939. — v. Engelhardt, Zerfall und Aufbau von Mineralien in norddeutschen Bleicherdewaldböden. Chemie der Erde, dieses Heft. — Wattenberg, H., Die Bestimmung von Phosphat, Nitrat, Nitrit, Ammoniak und Silikat im Meerwasser. Ann. d. Hydrogr. u. mar. Meteor., 1931, 195. — Derselbe, Zur Chemie des Meerwassers. Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie 236, 339—360 (1938). — Zocher, H., Das System $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ in: Handbuch der allgem. Chemie. Bd. IX, Hydroxyde und Oxyhydrate. Leipzig 1937.

Besprechungen.

Rüger, Ludwig. Die Bodenschätze Großdeutschlands sowie Polens und der Slowakei. Zweite völlig neu bearbeitete Auflage. 360 S. mit 86 Abb. und 4 Karten. Verlag C. H. Beck, München. Geheftet 4,20 RM., in Leinen 5,80 RM.

In knapper und klarer Sprache werden einleitend die allgemeinen Begriffe erörtert und so die Grundlage zum Verständnis der Lagerstätten gelegt. Zunächst werden die „Nichterze“ behandelt, Kohle — Erdöl — Salze usw., dann die Erze und zwar alles nach dem neuesten Stand für das großdeutsche Reich einschließlich der durch den Vertrag von Versailles an Polen gefallenen Landesteile und unter Berücksichtigung des Protektorats Böhmen und Mähren. Es folgt ein kurzer Überblick über die Bodenschätze unserer Kolonien und je ein Kapitel über die Bodenschätze Polens innerhalb der Grenzen der Reichsinteressen und die der Slowakei. Die Darstellung der Lagerstätten ist nicht etwa eine trockene Aufzählung, sie liest sich packend und auch für den Fachmann, auch wenn er in Einzelheiten einmal anderer Ansicht sein mag, stets anregend. Dazu trägt wesentlich bei, daß der Verfasser häufig die historische, insbesondere die kulturelle und wirtschaftliche Entwicklung hineinverflieht und die technische Auswirkung bis in die neueste Zeit aufzeigt. Das mit lehrreichen Profilen, Karten und Diagrammen gut ausgestattete und preiswerte Buch kann bestens empfohlen werden. Man möchte ihm gerade in der heutigen Zeit weite Verbreitung wünschen.

Correns.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. völlig neu bearbeitete Auflage. Herausgeg. v. d. Deutschen Chemischen Gesellschaft. Systemnummern: 4 Stickstoff, 1936; 7 Brom, 1931; 8 Jod, 1933; 26 Beryllium, 1930; 53 Molybdän, 1935; 54 Wolfram, 1933; 58 Kobalt, 1932. Verlag Chemie, Berlin.

Das Element Stickstoff ist für die Chemie der Erde von besonderer Bedeutung. Eine große Rolle spielt es in der Bodenkunde, auch manche bedeutsamen allgemeinen Fragen sind mit seinem Verhalten verknüpft. Wir finden in dem Handbuch Literaturzusammenstellungen über das Vorkommen freien Stickstoffs in vulkanischen Gasen, in Erdgasen, Quellen, in Mineralen und Gesteinen. Sehr ausführlich ist das Vorkommen gebundenen Stickstoffs in der Luft, den Niederschlägen, Quellen, Flüssen usw., im Meer, in Mineralen, Gesteinen, Vulkangebieten behandelt. Die Salpeterlagerstätten sind nur kurz erwähnt, da sie im Bande Natrium ausführlich besprochen sind. Dem für die Bodenkunde so wichtigen Problem der Umwandlung von Stickstoff und Stickstoffverbindungen im Boden ist ein besonderer, ausführlicher Abschnitt gewidmet, in dem die biochemisch verlaufenden Umsetzungen — Ammonifikation — Nitrifikation — Nitratreduktion und Denitrifikation — eingehend dargestellt sind. Aber nicht nur dieser Teil und der Vorkommenteil sind für den Leserkreis dieser Zeitschrift wichtig. Jeder Forscher, der tiefere Einsicht in die Stoffwanderungen innerhalb der Erdrinde erstrebt, wird auch nach den anderen Lieferungen greifen, um sich z. B. über die

Löslichkeit des Stickstoffs, die Adsorption und Diffusion zu belehren, die für die Auswertung der analytischen Daten, für die Frage nach der Herkunft des Stickstoffs in vulkanischen Exhalationen usw. wesentlich sind. Auch die Kapitel über den Nachweis von salpetriger Säure und Salpetersäure werden ihm nützlich sein.

Auch der Band Brom ist recht interessant. Dieses Element ist geochemisch wohl richtiger als Entgasungsprodukt denn als atmophil aufzufassen. Es ist in der Luft nicht mit Sicherheit nachgewiesen, findet sich aber im Meerwasser, in Salzlagerstätten, Mineralwässern, in Pflanzen und Tieren, sowie in vulkanischen Exhalationsmineralen. Die Tatsache, daß es auch technisch direkt aus dem Meerwasser gewonnen wird — nicht nur aus Laugen usw. — konnte zur Zeit der Fertigstellung, 1931, noch nicht bekannt sein. Ebenso sei hier als Ergänzung die 1936 erschienene Arbeit von Krejci-Graf und Leipert über den Bromgehalt der Sedimente genannt.

Ein klassisches Element der Geochemie ist das Jod. Der Vorkommenteil dieses Bandes ist entsprechend ausführlich gehalten. Die Gewinnung aus Algen und dem Chilesalpeter ist eingehend dargestellt. Auch hier sei auf den rein chemischen Teil hingewiesen, in dem der Nachweis der drei Halogene Cl, Br und J eingehend behandelt ist. Mit Recht weist auch der Bearbeiter des Bandes Brom darauf hin, daß Angaben über die Menge eines Elementes oft widersprechend und u. U. wertlos sind, wenn nicht die Methode angegeben ist, mit der die Feststellung gemacht wurde.

Im Bande Beryllium fehlt noch eine moderne geochemische Behandlung, die maßgebenden Untersuchungen sind erst nach dem Erscheinen dieses Teiles des Handbuches angestellt worden. Dafür sind hier die Minerale ausführlich behandelt, die ja bei Br und J nur eine geringe Rolle spielen. Neben den Eigenschaften der Minerale sind auch die Fundorte weitgehend angeführt. Hier darf auf einen Druckfehler aufmerksam gemacht werden: Der Fundort von Euklasen in Brasilien heißt nicht Bona Vieta bei Duro Preto sondern Boa Vista bei Ouro Preto (S. 6). Auf S. 14 bei der Besprechung der topogr. Verteilung und S. 29 bei der Behandlung des Minerals fehlt dieser wichtige Fundort. Das Beryllvorkommen von Köflach ist nach neuerer Erkenntnis zu streichen. Wichtig und interessant sind auch die Bestimmungsmethoden des Berylliums sowie die Angaben über die technische Herstellung und Verwendung.

Bei dem Element Molybdän mag auf seine biochemische Bedeutung hingewiesen werden, die sein Vorkommen in Erdölen bedingt. Die lagerstättenkundlichen Daten sind hier wie bei den nächsten beiden Elementen Wolfram und Kobalt ausführlich behandelt, ebenso wie man alle wichtigen Angaben über die Minerale und ihr Vorkommen findet. Der Gewinnung der drei Metalle und ihrer Verbindungen aus den Erzen, dem analytischen Nachweis, den Legierungen und dem Gebrauch ist entsprechender Raum gewidmet. Die Kobaltammine sind entsprechend ihrer Bedeutung für die Chemie der Komplexverbindungen in einem besonderen Band behandelt.

Gerade für den Kreis dieser Zeitschrift ist das Handbuch ein unentbehrliches Hilfsmittel, das erweisen die vorliegenden Lieferungen wieder sehr deutlich. Der Vergleich älterer und neuerer Lieferungen zeigt den Fortschritt in der Ermittlung geochemischer Daten auf und beweist, wie sehr das Handbuch auf der Höhe der Zeit ist.

Correns.



1



2



3



4

Untersuchungen über die rezente und fossile Verwitterung der Gesteine innerhalb Deutsch- lands, zugleich ein Beitrag zur Kenntnis der alten Landoberflächenbildungen der deutschen Mittelgebirgsländer.

Von **E. Blanck** und **R. Melville**
unter Mitarbeit von **B. Bocht** und **G. Nölke**

Einleitung.

Die Erforschung der Umwandlung der Gesteine bis zur Bildung des Bodens durch den atmosphärischen Verwitterungsvorgang hat in den letzten Dezennien beträchtliche Fortschritte gemacht, so daß die Erkenntnis vom Wesen dieses Vorganges und der Beschaffenheit seiner Produkte zu einer immerhin schon recht gesicherten Vorstellung von der Natur der an der Erdoberfläche auftretenden Verwitterungsgebilde geführt hat. Während man diese Produkte aber bis vor noch nicht allzu langer Zeit ausschließlich als Bildungen der jüngsten erdgeschichtlichen Periode, d. h. der Jetzzeit oder des Alluviums betrachtete und somit für ihr Zustandekommen die zur heutigen Zeit herrschenden Klima- oder Verwitterungseinflüsse verantwortlich machte, sah man sich doch späterhin gezwungen, manchen Verwitterungsprodukten ein höheres Alter einzuräumen, die dann zum Unterschied von den sich heutigen Tages noch bildenden rezenten Formen als fossile bezeichnet wurden. Jedoch was die Kenntnis dieser letzteren anbetrifft, so darf man wohl sagen, daß sie verhältnismäßig nur noch sehr gering ist und daher sehr der Aufklärung bedarf.

Abgesehen von zahlreichen, einzelnen, mehr lokalen Verhältnissen Rechnung tragenden Hinweisen und Andeutungen, die, um nicht späteren, eingehenden Erörterungen vorzugreifen, an dieser Stelle nicht aufgezählt werden können, sind die ersten sich mit diesem Gegenstand vom bodenkundlichen Gesichtspunkt aus zusammenhängend beschäftigenden Arbeiten wohl diejenigen von H. Stremme¹⁾ und von E. Blanck²⁾ gewesen, Welch ersterer den tertiären, letzterer den dilu-

¹⁾ H. Stremme, Überreste tertiärer Verwitterungsringe in Deutschland. Geol. Rundsch. 1, 337—344 (1910).

²⁾ E. Blanck, Beiträge zur regionalen Verwitterung in der Vorzeit. Mitt. d. landw. Inst. d. Kgl. Univ. Breslau 6, 619—682 (1913).

vialen Verwitterungerscheinungen vornehmlich ihre Aufmerksamkeit geschenkt haben. Eine umfangreiche, zusammenhängende Darstellung des ganzen Problems ist aber erst im Handbuch der Bodenlehre¹⁾ erfolgt.

Welche Bedeutung diesem Teil unserer Wissenschaft zugeschrieben wird, geht aber daraus hervor, daß schon im Jahre 1929, trotz der großen Lückenhaftigkeit unserer diesbezüglichen Erkenntnisse, von J. S. Joffe²⁾ vorgeschlagen wurde, ihn als einen besonderen Zweig der wissenschaftlichen Bodenkunde, „nämlich den der Wissenschaft der dauernd bedeckten bzw. untergegangenen Böden“ unter der Sonderbezeichnung „Paläopedologie“ oder „Paläodaphologie“ auszubilden. Wenn nun solches auch wohl heute noch als etwas verfrüht erscheinen muß, so kommt dem Studium der fossilen Verwitterungsringen an der Erdoberfläche nicht nur hervorragende Wichtigkeit für die Bodenlehre, sondern ebenso sehr auch für die Geologie und Geographie zu, insofern dadurch manche Fragen der Geologie von einem anderen als dem rein geologischen Standpunkt aus betrachtet und beantwortet werden können und somit wertvolle Unterstützung finden. Ähnliches trifft für die Geographie zu, indem z. B. auf Grund der Erkenntnis der Verwitterungsgebilde der Vor- und Jetzzeit die klimatischen und meteorologischen Verhältnisse der Vergangenheit eine Enträtselung erfahren, was wiederum andererseits auch der Geologie zugute kommt. Das Problem der fossilen Verwitterung hängt zudem so innig mit dem der Auffindung und Verbreitung der alten, insbesondere tertiären Landoberflächen zusammen, daß an die Lösung dieser Aufgabe ohne Kenntnis deren Verwitterungsgebilde gar nicht gedacht werden kann, ebenso wie umgekehrt die durch die Geographie und Geologie vermittelten morphologischen Kenntnisse eine stillschweigende Voraussetzung für die Durchführung der diesbezüglichen bodenkundlichen Untersuchungen sind. An die Bodenlehre als selbständige wissenschaftliche Disziplin tritt aber, um die angedeuteten Fragen beantworten zu können, zunächst die Aufgabe heran, eine scharfe Trennung zwischen fossiler und rezenter Verwitterung, nämlich in Hinsicht auf die stoffliche Natur und den Vollzug des Verwitterungsvorganges, zu finden und zu erfassen, was bisher nur in wenigen Fällen hat erreicht werden können, um so mehr als wir heute noch weit davon entfernt sind, auf Grund chemisch-bodenkundlicher Untersuchung allein zu erkennen, wann der Entstehungsvorgang einer vermeintlich rezenten Bodenbildung eingesetzt hat, und es daher unsicher bleibt, ob wir es nicht in vielen Fällen mit weit älteren Bodenbildungen zu tun

¹⁾ E. Blanck, Handbuch der Bodenlehre, Bd. IV. Fossile Verwitterungsdecken von H. Harrassowitz, Berlin 1930, S. 225—305.

²⁾ J. S. Joffe, Bodenprofilstudien I. Soil Sci. 28, 39 (1929).

haben, von denen wir aber heute gewohnt sind anzunehmen, daß sie der Jetzzeit als Produkte der Verwitterung angehören. Auch kann der Fall vorliegen, daß seitens der Geologie bisher stets als fossile Detritatbildungen gedeutete Verwitterungsprodukte von der Bodenlehre aus als möglicherweise recht junge Bildungen erklärt werden können¹⁾, so daß es sicherlich für beide Wissenschaften, Geologie und Bodenlehre, von nicht zu unterschätzender Bedeutung sein muß, eine scharfe Grenze zwischen einem fossilen und rezenten Verwitterungsprodukt zu finden und aufzustellen.

Es liegt jedoch auf der Hand, daß derartige Fragen von so weitgehender Bedeutung nur auf Grund der Untersuchungen eines sehr umfangreichen Beobachtungsmaterials gelöst werden können und nur unter Heranziehung der Ergebnisse der neuzeitlichen regionalen Bodenzonenlehre, die aber in ihren Lehren auch längst noch nicht als gänzlich gesichert und abgeschlossen gelten kann, so daß hier eine besondere Schwierigkeit vorliegt, die nur allzu deutlich zeigt, welche Vorsicht bei der Deutung der einzelnen Untersuchungsbefunde geübt werden muß. Hierzu gesellt sich des weiteren noch der Umstand, daß an der Oberfläche der Erde auch Bildungen auftreten oder vorhanden sein können, die ihrer Beschaffenheit nach zwar die größte Ähnlichkeit mit den atmosphärischen Verwitterungsprodukten besitzen, jedoch ihrer Entstehung nach wesentlich andere Naturkörper sind, wie die Zersetzungsbildungen der Gesteine auf Spalten und Klüften als Produkte innerer geologischer Kräfte, die nicht nur lokal, sondern oftmals auch regional aufzutreten vermögen. Sie sind nicht nur imstande zu schweren Irrtümern Veranlassung zu geben, sondern trüben ganz allgemein das Bild von der Entwicklung der Verwitterungs- und Bodenwelt an der Oberfläche der Erde, zumal sie durch nachträgliche Verschwemmung auch unmittelbar Anteilnahme daran haben. Eine ganz besondere Schwierigkeit für die Feststellung des Vorhandenseins einer fossilen Verwitterungsdecke bzw. ihrer Verwitterungsprodukte machte sich aber gerade bei unseren Untersuchungen im Felde dadurch empfindlich störend bemerkbar, daß die den alten Landoberflächen auflagernden diesbezüglichen Gebilde meist nicht von einer jüngeren Erdschicht, dessen geologisches Alter bekannt ist, überdeckt werden, da die Landoberflächen der Natur der Sachlage entsprechend stets stark der Denudation unterworfenen Gebilde sind, wodurch die Altersstellung zu einer z. T. unmöglichen Aufgabe wird. Diejenigen Fundorte, welche mit einer derartigen Deckschicht geologisch feststellbaren Alters überlagert sind und sich dementsprechend unzweifelhaft als fossile Bildungen

¹⁾ E. Blanck und E. v. Oldershausen, Über rezente und fossile Roterde-(Terra rossa-)Bildung insbesondere im Gebiet der südlichen Frankenalb, des Altmühltales. *Chemie der Erde* 10, 1 (1936).

erkennen lassen, zählen daher zu den größten Seltenheiten und sind gewissermaßen nur als Glücksfälle anzusehen und zu bewerten.

Unter diesen Verhältnissen war die gestellte Aufgabe der Erforschung der Verwitterungsprodukte der Vergangenheit nur im Rahmen einer großzügig angelegten systematischen Erkundung ihres Vorkommens im deutschen Heimatgebiet zu lösen, der sich dann erst die weitere Untersuchung des dadurch gewonnenen Materials im Laboratorium anzuschließen hatte. Nur unter Befolgung dieses Gesichtspunktes war auf Erfolg zu hoffen, da das bisher vorhandene Material nur aus gelegentlich festgestellten Einzelbeobachtungen z. T. weit entfernter Gebiete bestand, die eines organischen Zusammenhangs entbehrten. Es ist daher an dieser Stelle ganz besonders denjenigen Organisationen aufrichtigst zu danken, die bereitwilligst die erforderlichen Mittel für eine so kostspielige Aufgabe wie die vorliegende zur Verfügung stellten. An erster Stelle sind hier zu nennen Reichsforschungsrat, Forschungsgemeinschaft und Forschungsdienst sowie der Vorbereitende Ausschuß zum IV. Internationalen Bodenkundlichen Kongreß, da zugleich die Absicht bestand, einen Teil der gewonnenen Forschungsergebnisse auf dem Bodenkundlichen Kongreß 1940 in Gestalt einer sich über ganz Deutschland erstreckenden wissenschaftlichen Exkursion zu demonstrieren. Ebenso muß aber auch an dieser Stelle hervorgehoben werden, daß die erzielten wissenschaftlichen Erfolge nur auf Grund einer solchen systematischen Erforschung der in Frage kommenden Gebiete und Vorkommnisse hat gewonnen werden können, und es sich daher gezeigt hat, daß die Zurverfügungstellung größerer Geldmittel für einen derartigen Zweck sich nicht nur gelohnt, sondern eine solche Aufgabe anzugreifen überhaupt erst ermöglicht und gewährleistet hat, wenn damit selbstverständlichweise auch nicht gesagt sein soll, daß das gesamte Problem hierdurch eine restlose Lösung erfahren hat, noch erfahren konnte. Dazu war die Aufgabe für ein einzelnes Institut mit seinem nur beschränkten Mitarbeiterkreis eine viel zu gewaltige und die zur Verfügung stehende Zeit auch nur allzu bescheiden. Dennoch gelang es auf innerhalb von zwei Jahren durchgeföhrten Reisen ein ungeheures Untersuchungsmaterial zu sammeln, das wenigstens zu einem Teil auch der Untersuchung zugeführt werden konnte. Leider hat aber der ausgebrochene Krieg die Weiterarbeit unterbunden, jedoch trotzdem sind schon so viele beachtenswerte Ergebnisse gezeitigt worden, daß die teilweise Veröffentlichung derselben vorgenommen werden kann.

Da es sich dabei natürlich nur um die vorläufige Mitteilung einzelner Teilergebnisse handeln kann, so ist zunächst von einer einheitlich zusammenfassenden Darstellung der sich regional über ganz Deutschland ausdehnenden Verwitterungsgebilde aus der Vorzeit ab-

gesehen worden. Auch haben die ältesten und älteren Verwitterungsercheinungen keine Berücksichtigung erfahren, da ursprünglich die sog. präligozäne Landoberfläche Deutschlands nur allein in den Kreis der Untersuchungen einbezogen werden sollte. Jedoch stellte sich, ganz abgesehen von anderen Erwägungen, alsbald heraus, daß eine derartige Behandlung aus geologischen Gründen nur schwierig oder gar nicht aufrecht zu erhalten war, so daß vornehmlich auf die Restprodukte der tertiären Verwitterung ganz im allgemeinen, gleichgültig welcher Unterabteilung der Tertiärzeit angehörend, Rücksicht genommen wurde. Die Darstellung erstreckt sich daher zunächst auf die fossile und rezente Verwitterung immer nur einer Gesteinsart eines kleinen eng umgrenzten Gebietes innerhalb Deutschlands in einzelnen Kapiteln, die dann später erst eine zusammenfassende Behandlung in regionaler Hinsicht erfahren werden, was aber erst nach Erörterung des gesamten Untersuchungsmaterials erfolgen kann. Es sollen zunächst die Verwitterungsercheinungen am Granit des Harzes, dann die des unteren Buntsandsteins gleichfalls im Gebiet des Harzes, der Hain- und Windleite und des Kaufunger Waldes, sodann abermals des Granits und auch Porphyrs des Erzgebirges, soweit sie von uns auf unseren Aufnahmefahrten erkannt und festgestellt werden konnten, ihre Wiedergabe finden. Ein weiterer Beitrag wird beginnend mit der Verwitterung der Quarzitschiefer und phyllitischen Gesteine des Rheinischen Schiefergebirges sich befassen und daran anschließend auf die gleiche Erscheinung der Kalk- und Sandgesteine, der Basalte und Gneise sowie sonstiger Gesteine der einzelnen hierfür in Deutschland in Frage kommenden Gebietsteile eingehen. Das letzte Kapitel wird endlich die Zusammenfassung der Ergebnisse aller Einzelkapitel bringen und ein zusammenfassendes Bild von der Kenntnis der Verwitterungsercheinungen der alten, tertiären Landoberflächen Deutschlands auf Grund unserer Feststellungen sowie derjenigen aus dem Schrifttum entwerfen und damit unsere Erörterungen zum Abschluß bringen. Die Veröffentlichung aller dieser Teile wird sich allerdings nach Lage der Dinge nicht unmittelbar anschließend ermöglichen, sondern wird in zeitlich getrennten Abschnitten erfolgen.

Schließlich ist es dem Verfasser eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle nicht nur den oben genannten Organisationen, sondern ebenso auch der „Felix Klein-Stiftung“ bzw. „Helmholtz-Gesellschaft“ seinen aufrichtigsten Dank für die bereitwillige Unterstützung unserer vorliegenden Forschungsaufgaben zu danken, denn nur durch diese war es möglich, das geplante Werk zur Durchführung und Veröffentlichung zu bringen.

Göttingen, Januar 1940.

1. Über rezente und fossile Granitverwitterung im Gebiet des Harzes.*)

Wie schon mit Recht auf Grund ihrer Untersuchungen und unter Heranziehung des einschlägigen Schrifttums von E. Blanck und H. Petersen¹⁾ dargelegt worden ist, erscheint die Verwitterung des Granits, obgleich dieselbe wohl von allen Gesteinsverwitterungsvorgängen am meisten der Bearbeitung unterzogen worden ist, durchaus noch nicht geklärt. Diese Feststellung vom Jahre 1923 gilt aber im gleichen Umfange auch heute noch, wenngleich inzwischen wohl weiteres Untersuchungsmaterial beigebracht werden konnte. Blanck und Petersen erkennen diese Einsicht darin begründet, „daß die chemische und petrographische Natur dieses Gesteins außerordentlich verschieden ist und auch die Verwitterungseinflüsse beträchtlich abweichender Art sein können, sondern daß (auch) die Vorgänge der Zersetzung und Verwitterung nicht immer streng voneinander geschieden worden sind“²⁾. Zu diesem Umstände tritt aber neuerdings noch ein weiterer hinzu, der seinerzeit bei dem damaligen Stande verwitterungskundlicher Erkenntnis noch wenig Berücksichtigung erfahren konnte, nämlich der, daß eine scharfe Trennung zwischen rezenten und fossilen Verwitterungsvorgängen weder durchgeführt noch angegeben werden konnte und des weiteren nicht zu vergessen sein dürfte, daß die meisten Untersuchungen einschlägiger Art, und zwar insbesondere diejenigen älteren Datums lediglich von dem Gesichtspunkt einer Umwandlung des Gesteins ganz im allgemeinen unter dem Einfluß der Verwitterung ausgegangen sind, ohne die Art der Verwitterung festzulegen, d. h. ob der Verwitterungsvorgang unter einem oder fehlendem Einfluß saurer Medien oder als Folge unmittelbarer atmosphärischer Verwitterung oder dergleichen sich vollzogen hat. Dieser Umstand mußte naturgemäß dazu führen einer Vergleichsbasis zu entbehren und bei seiner Nichtberücksichtigung offenkundige Widersprüche hervorrufen. Schon Blanck und Petersen wählten daher zu ihrem Untersuchungsmaterial ein solches, von dem einwandfrei feststand, daß während der Zeit der Verwitterung desselben keine wesentlichen, klimatischen Verschiedenheiten zur Geltung gelangt seien, ebenso wie auch dessen

*) D 7.

¹⁾ E. Blanck und H. Petersen, Über die Verwitterung des Granits am Wurmberge bei Braunlage im Harz. J. f. Landw. 1923, 181.

²⁾ Ebenda, S. 181.

Verlauf zu diluvialer sowie rezenter Zeit gewährleistet war. Aber schon E. Blancks weitere Untersuchungen der Verwitterung des Granits unter Moorbedeckung¹⁾, also gleichfalls unter rezenten Verhältnissen, ließen wesentliche Unterschiede im Aufbereitungsvorgang erkennen, so daß infolge der Heranziehung neuzeitlicherer Erkenntnis bodengenetischer Vorgänge wohl eine weitere Klärung herbeigeführt wurde, aber andererseits die Schwierigkeiten zur Erlangung besserer Einsicht wuchsen. Demzufolge erschien es erforderlich, weitere Untersuchungen durchzuführen, und gaben die Granitverwitterungsverhältnisse im Gebiet des Harzes, die schon bei unmittelbarer Beobachtung in der Natur auf erhebliche Abweichungen hinwiesen, die unmittelbare Veranlassung dazu, zumal andere Feststellungen E. Blancks²⁾ erkennen ließen, daß auch im Harz, wenn auch wohl nur in sehr geringem Umfange, mit fossilen Verwitterungsscheinungen zu rechnen sei. Auch Beobachtungen über die Granitverwitterung im Erzgebirge ließen auf ähnliche Verhältnisse schließen.

Jedoch um einen Einblick über den Stand der augenblicklichen Erkenntnis der Granitverwitterung ganz im allgemeinen zu gewinnen, soll, bevor auf die vorliegenden Untersuchungen einzugehen ist, versucht werden, an Hand des Schrifttums hierfür die Basis zu finden, wobei allerdings die älteren Ermittlungen infolge der gerügten Mängel, keine Berücksichtigung finden konnten, sondern nur diejenigen Erkenntnisse herangezogen werden, die ein einwandfreieres Bild zu entwerfen erlauben und die auch nur unter Heranziehung gleicher Untersuchungsmethodik gewonnen worden sind, um den Vergleich besser zu ermöglichen.

Aus den bisher vor 1923 bekannt gewordenen analytischen Untersuchungen über den Verlauf der Granitverwitterung läßt sich ohne Rücksichtnahme auf etwaige Abweichungen hinsichtlich der wirksam gewesenen Verwitterungseinflüsse entnehmen, daß im allgemeinen mit einer nicht allzu großen Veränderung im Gehalt an Kieselsäure und Tonerde zu rechnen ist. Dagegen erleidet das Eisen stets Oxydation und Vermehrung und auch für die Magnesia ist eher auf eine Zunahme zu schließen, während das Kali gleich zu bleiben scheint. Nur der Kalk und das Natron dürften bedingungslos eine starke Fortfuhr erleiden³⁾.

¹⁾ E. Blanck und A. Rieser, Über die chemische Verwitterung des Granits unter Moorbedeckung. *Chemie der Erde* 2, 15 (1926).

²⁾ E. Blanck, F. Alten und F. Heide, Über rotgefärbte Bodenbildungen und Verwitterungsprodukte im Gebiet des Harzes. *Chemie der Erde* 2, 115 (1926).

³⁾ Vgl. E. Blanck und H. Petersen, S. 191 und 192.

Die schon angeführten Ermittlungen E. Blancks und H. Petersens, die an einem zehnstufigen Verwitterungsprofil des Granits vom Wurmberge im Harz gewonnen wurden, haben bezüglich der ersten fünf Verwitterungsstufen vom Gestein bis zum Grus anfangs nur eine geringe Verschiebung des SiO_2 -Gehaltes wahrnehmen lassen, dann aber eine Zunahme desselben und demgegenüber eine anfänglich langsame Steigerung des Al_2O_3 -Gehaltes bei späterer Abnahme desselben gezeigt, während die steigende Oxydation des Eisens mit einer Abnahme desselben verbunden war, auch solches für die Erdalkalien, wenn auch bei der Magnesia nur im letzten Stadium stattfand, und Kali sowie Natron nahezu gleich blieben, um erst im letzten Stadium eine Abnahme zu erfahren¹⁾. Während diese Befunde aus den glühverlustfrei berechneten Analysenwerten entnommen werden können, lassen die hieraus errechneten Molekulargewichtsprozentzahlen, wie sie im nachstehenden wiedergegeben sind, jedoch darauf schließen, daß die Kieselsäure anfänglich kaum eine Veränderung aufweist, solches tritt erst in den Granitbruchstücken des Verwitterungsbodens in Gestalt einer Ver-

Molekulargewichtsprozentzahlen.

Nr. 1 Frischer Granit.

„ 2 Verwitterter Granit a)

„ 3 Verwitterter Granit b)

„ 4 Verwitterter Granit c)

„ 11 Granitbruchstücke aus dem braunen Verwitterungsprodukt des Granits.

„ 12 Granitbruchstücke aus dem humosen Verwitterungsprodukt des Granits.

„ 5 Granitgrus unter 2 mm.

	1 %	2 %	3 %	4 %	11 %	12 %	5 %
SiO_2 . . .	77,30	76,88	76,79	77,28	77,02	74,81	81,08
TiO_2 . . .	0,21	0,23	0,17	0,16	0,22	0,12	0,44
Al_2O_3 . . .	7,51	8,12	8,88	9,07	9,45	7,45	5,04
Fe_2O_3 . . .	1,21	1,24	1,12	1,18	1,18	0,66	1,31
FeO . . .	1,50	1,11	1,31	1,15	—	—	0,81
CaO . . .	2,08	1,38	1,37	1,38	0,84	0,72	1,27
MgO . . .	1,17	1,16	1,05	0,89	0,19	0,16	1,80
K_2O . . .	3,59	3,61	3,51	3,50	3,93	3,63	2,11
Na_2O . . .	3,55	3,30	3,35	3,10	3,29	2,55	1,49
P_2O_5 . . .	0,05	0,04	0,05	0,05	0,03	0,04	0,05
SO_3 . . .	—	—	—	—	—	—	0,20
Hydr. H_2O	1,83	2,91	2,39	2,24	3,86	9,85	4,39
	100,00	99,98	99,99	100,00	100,01	99,99	99,99

1) Vgl. dort S. 201.

ringierung und im Granitgrus, dessen Anteil unter 2 mm nur untersucht wurde, in Gestalt einer erheblichen Vermehrung auf. Die Ursachen hierfür sind auch schon von den genannten Autoren besprochen worden. Der Tonerdegehalt steigert sich dauernd, bis er im Granitgrus und in den Granitbruchstücken des schon stark humosen, dunkelbraun gefärbten Bodens stark abfällt. Der Eisengehalt und der der Alkalien lassen eine allmäßliche Abnahme mit Ausnahme der Granitgrusanteile unter 2 mm erkennen. Der Gehalt an K_2O bleibt nahezu der gleiche, nur sinkt er im Granitgrusanteil, und der Gehalt an Na_2O verhält sich ähnlich, obgleich eine starke Verminderung gleichfalls im Grus und in den Bruchstücken des humosen Bodens festzustellen ist. Es machen sich also der Einfluß der Mitbeteiligung der organischen Substanz am Aufbereitungsvorgang einerseits und andererseits die nicht ganz gleichartige Beschaffenheit des Untersuchungsmaterials bemerkbar, insofern als der Granitgrus nur in seinen Anteilen unter 2 mm zur Untersuchung gelangte. Ganz abgesehen von diesen Verhältnissen haben aber diese Untersuchungen kein ganz gleich geordnetes Verhalten im Verwitterungsverlauf des Granits mit den früheren Ermittlungen dargetan. Immerhin ist jedoch in Übereinstimmung mit den obigen Erkenntnissen festzustellen, daß die Kieseläsäure keine allzu großen Veränderungen erlitten hat, Kalk und Natron eine Verminderung erfahren haben und Kali nahezu gleich geblieben ist, dagegen das Eisen ebenso wie die Magnesia bei anfänglichem Gleichbleiben eine Verminderung erfahren haben und die Tonerde anfangs ein geringes Steigen, dann aber gleichfalls ein Abfallen zu verzeichnen hat.

In einer weiteren Untersuchung von E. Blanck¹⁾, die sich auf drei verschiedene Profile der Granitaufbereitung erstreckte, konnte folgender Verlauf nachgewiesen werden, indem hier nur auf die Analysenbefunde der Gesteine bis zur Grusbildung Rücksicht genommen wird, d. h. nur die keine organische Substanz aufweisenden Stufen herangezogen werden. Profil 1 lässt auf eine nur geringe SiO_2 -Verminderung, eine etwas beträchtlichere Al_2O_3 -Verringerung sowie auf eine verhältnismäßig hohe CaO -Verarmung schließen. Demgegenüber werden die Gehalte an Fe_2O_3 und MgO erhöht, derjenige an K_2O bleibt sich nahezu gleich und der an Na_2O nimmt wiederum ab. In Profil 3 verändert sich der SiO_2 -Gehalt nicht erheblich, die Tonerde sinkt etwas, der Kalk sogar erheblich. Der Eisengehalt ebenso wie derjenige an Kali erhöhen sich etwas, die Magnesia bleibt annähernd gleich und gleiches gilt auch vom Natron. Profil 2 lässt abermals geringe SiO_2 -

¹⁾ E. Blanck, Über die Granitverwitterung vom Schenkenberg bei Lindenfels im Odenwald. Chemie der Erde 7, 553 (1932).

Verminderung erkennen, wogegen die Tonerde ebenso wie das Eisen zunehmen, Kalk geht stark zurück und Natron hat gleichfalls abgenommen, während K_2O und MgO nahezu gleich geblieben sind. In ihrer Gesamtheit haben daher diese Untersuchungen wohl die nämlichen Ergebnisse gezeitigt, wie sie schon anfangs dargelegt worden sind, wenngleich auch im Einzelfall nach dieser oder jener Richtung mehr oder weniger starke Abweichungen nicht zu erkennen sind, so daß ein abschließendes Urteil hiernach auch noch nicht gefällt werden kann.

Diesen Feststellungen stehen solche gegenüber, die an Granitmaterialien durchgeführt wurden, welche unter besonders extremen Klimaverhältnissen ihre Aufbereitung erfahren haben. So teilt u. a. E. Blanck¹⁾ Ergebnisse über den im ariden Wüstengebiet der Wüste Schellal stattfindenden Verwitterungsverlauf mit, welche darin, daß zwar auch hier SiO_2 und Al_2O_3 keine allzu große Veränderung erfahren haben, aber dennoch für beide Bestandteile im Grusanteil über 2 mm eine Vermehrung eingetreten ist, im feineren Anteil demgegenüber aber eine Verminderung. MgO und K_2O haben sich auch hier nahezu auf gleicher Höhe erhalten, wenn schon das Kali im Grus unter 2 mm eine starke Depression aufzuweisen hat. Das Eisen ist bei fortschreitender Oxydation im Kornanteil über 2 mm des Gruses stark verändert worden, hat sich aber im Anteil unter 2 mm in der Form des Oxydes beträchtlich angereichert. Ähnliches ist bezüglich des Natrons wahrzunehmen, dagegen ist der CaO -Gehalt auffallenderweise gleich geblieben bzw. im größeren Grusanteil erhöht worden. „Die durch den Salzsäureauszug wiedergegebenen Löslichkeitsverhältnisse der einzelnen Bestandteile stehen hiermit im Einklang, und es spricht für den Fortgang der chemischen Verwitterung besonders die große Löslichkeit der Bestandteile im feinerdigen Anteil²⁾.“ Desgleichen sind auch ähnliche Verhältnisse für die Pegmatitverwitterung dortselbst zu erkennen³⁾.

Der im trockenen Anteil des mittelchilenischen Winterregengebietes von Quillota, d. h. im semiariden Gebiet, vom gleichen Autor⁴⁾ studierte Granitverwitterungsvorgang weist darauf hin, „daß der Granitgrus durch die Verwitterung an SiO_2 etwas verringert worden und desgleichen an Al_2O_3 , wenn dieses auch nicht gleichmäßig erfolgt ist, des weiteren an CaO und etwas an Na_2O , wogegen Fe_2O_3 , MgO und

¹⁾ E. Blanck und S. Passarge, Die chemische Verwitterung in der ägyptischen Wüste. Hamburg 1925.

²⁾ Ebenda, S. 76.

³⁾ Ebenda, S. 77.

⁴⁾ E. Blanck, A. Rieser und E. v. Oldershausen, Beiträge zur chemischen Verwitterung und Bodenbildung Chiles. Chemie der Erde 8, 349 (1933).

TiO_2 eine mehr oder minder große Vermehrung erfahren haben und Kali ziemlich gleich geblieben ist“¹⁾.

Ein anderer extremer Fall der Verwitterung des Granits unter feucht-tropischen Klimaverhältnissen der malaiischen Halbinsel, der besonders deswegen angeführt sein möge, weil er mit der landläufigen Auffassung vom Verlauf der Verwitterung im heiß-feuchten Tropen-gebiet nicht im Einklang steht, zeigt das von E. Blanck, W. Credner und E. v. Oldershausen²⁾ beigebrachte Beispiel. Hier handelt es sich um einen Granit, der unter der mit Regenwald bedeckten Ober-fläche in einen Grus übergegangen ist. „Ein Vergleich der Bausch-analyse des Granits mit der seines Verwitterungsbodens“, so führt E. Blanck aus, „weist auf eine sehr geringe Verwitterung des Granits hin, denn bei fast gleichbleibendem SiO_2 -Gehalt ist nur eine unerheb-liche Vermehrung der Sesquioxide im Boden eingetreten, die auf Kosten der Wegfuhr der Erdalkalien und Alkalien, und zwar in erster Linie des Kalkes, Natrons und Kalis, stattgefunden haben dürfte. Es ist also wohl eine hydrolytische Zerlegung der Silikate eingetreten, worauf auch die Vermehrung des Hydratwassers im Boden hinweist, aber dieselbe hat sich nur in einem verhältnismäßig recht kleinen Umfange vollzogen. Das ist eine eigenartige Erscheinung, wenn man bedenkt, daß sich der Verwitterungsvollzug im tropischen Gebiet und unter einer mit Regenwald bedeckten Oberfläche vollzogen hat, und zwar in unmittelbarer Nähe des Auftretens von Roterde auf Kalk und von Laterit, deren Gegenwart subtropische bzw. tropische Bodenbildungsvorgänge voraussetzen“³⁾. Schließlich lehrt die von E. Blanck und F. Giesecke⁴⁾ untersuchte Verwitterung des Granits auf Spitzbergen, daß unter dem ariden, kalten Klima Spitzbergens eine solche in der Richtung chemischer Umwandlung so gut wie gar nicht vorhanden ist, da der hydrolytische Einfluß des Wassers hier nicht zur Geltung gelangen kann.

Die von E. Blanck und A. Rieser⁵⁾ einer näheren Untersuchung unterzogene Verwitterung des Granits unter Moorbedeckung, wie sie sich auf dem Brockenmassiv in einer Höhe von rund 1000 m vollzieht, hat, wenn man die Mittelwerte der Analysen der anstehenden frischen Granitproben mit denjenigen der Verwitterungsprodukte vergleicht, zu dem Ergebnis des Vorhandenseins keiner sehr tiefgreifenden Unter-

¹⁾ E. Blanck, A. Rieser und E. v. Oldershausen: a. a. O., S. 349.

²⁾ E. Blanck, W. Credner und E. v. Oldershausen, Beiträge zur che-mischen Verwitterung und Bodenbildung in Siam. Chemie der Erde 9, 422 (1935).

³⁾ Ebenda, S. 422.

⁴⁾ E. Blanck und F. Giesecke, Über Verwitterung und Bodenbildung des Granits auf Spitzbergen. Geol. Rundsch. XXIIIa (1932).

⁵⁾ E. Blanck und A. Rieser, l. c., Chemie der Erde 2, 15 (1926).

schiede geführt. Zieht man aber die einzelnen Verwitterungsstufen zum Vergleich heran, so lässt sich doch eine geringe Zunahme des SiO_2 -Gehaltes und eine geringe und in einem andern Fall sogar eine erhebliche Abnahme des Al_2O_3 -Gehaltes erkennen. Auch eine erhebliche Oxydation des Eisens verbunden mit teilweiser Zunahme desselben ist feststellbar, desgleichen eine geringe Abnahme des CaO -Gehaltes, die im letzten Aufbereitungsprodukt (Probe Nr. 4 S. 41) ein unverkennbares Anwachsen erfährt. Der MgO -Gehalt weist in allen Fällen auf keine merkliche Veränderung hin. Der K_2O -Anteil erleidet, abgesehen von einigen Schwankungen, keine Veränderung, sinkt aber beträchtlich im letzten Aufbereitungsprodukt (Nr. 4), wogegen schließlich das Natron eher eine geringe Zunahme zu verzeichnen hat. Auch die beigefügten, diesbezüglichen, ergänzend zu den Angaben der ursprünglichen Veröffentlichung auf Molekulargewichtsprozentzahlen umgerechneten Analysenbefunde lassen diese Schlußfolgerungen zu. Die Analyse eines Granitkernes und seiner Rinde (Nr. 6 S. 43) unter mehr atmosphärischen Verwitterungseinflüssen, wenn auch nicht ganz frei von der Einwirkung der „Humusverwitterung“, auf der Höhe des Brockens lassen gleichfalls eine geringe SiO_2 -Zunahme gegenüber geringer Al_2O_3 -Abnahme entnehmen, wie sie auch bei beträchtlicher Oxydation des Eisens eine Vermehrung desselben darunt. Die Erdalkalien erweisen sich dagegen als vermehrt, die Alkalien als nur wenig in Mitleidenschaft gezogen. Allerdings führt auch hier der Vergleich von Mittelgehaltszahlen des Gesteins zu denen der Verwitterungspro-

Molekulargewichtsprozentzahlen.

- Nr. 1 Etwas verwitterter Granit aus der Moormasse.
- „ 2 Verwitterter Granit unter Moor.
- „ 3 Angewitterter Granit, a) Kern
- b) gebleichte Rinde.
- „ 4 Stark verwitterter Granit unter der schwarzen Moortorfschicht.

	1 %	2 %	3a %	3b %	4 %
SiO_2	79,92	80,72	80,13	82,05	81,07
TiO_2	0,16	0,16	0,20	0,16	0,16
Al_2O_3	8,46	8,03	10,08	7,85	8,31
Fe_2O_3	0,05	0,75	0,05	0,43	0,35
FeO	1,85	1,60	1,85	1,31	1,49
CaO	1,94	1,60	1,73	1,49	2,28
MgO	1,34	1,40	0,44	0,47	1,30
K_2O	3,45	3,56	2,91	3,28	1,97
Na_2O	2,81	2,19	2,60	2,97	3,05
	99,98	100,01	99,99	100,01	99,98

dukte (S. 43) zur Erkennung keiner wesentlichen Verschiedenheiten. Worauf aber auch an dieser Stelle als wesentliches Merkmal des Verwitterungsverlaufes aufmerksam gemacht werden muß, ist der Umstand, daß alle diese Untersuchungen eine Kaolinisierung des Granits unter Moorbedeckung bzw. unter dem Einfluß einer energischen, organischen Verwitterung nicht darzutun vermocht haben.

Die Einwirkung des sauren Humus auf den Verwitterungsverlauf des Granits, die an einem Profil des Schwarzwaldes von E. Blanck und H. Kees¹⁾ des weiteren verfolgt wurde, führte zu der Feststellung, daß in diesem Fall durchaus starke Umwandlungen in Erscheinung traten. Es ist auf Grund der Analysenbefunde nach Umrechnung der Tabelle auf S. 38 auf Molekulargewichtsprozentzahlen, wie sie nachstehend wiedergegeben sind, zu entnehmen, daß der Gehalt an SiO_2 mit zunehmender Verwitterung zugenommen hat, nur der rot gefärbte Illuvialhorizont hat eine starke Einbuße an Kieselsäure erlitten, dagegen hat die Tonerde zunächst stark abgenommen und ist im gebleichten Granitgrus wieder über die ursprüngliche Höhe gelangt. Zwar hat das Eisen im Illuvialhorizont eine starke Anhäufung erfahren, ist aber im Granitgrus unter der anfänglichen Höhe abgesunken. Die Alkalien haben sodann etwas abgenommen, die Erdalkalien sind im Illuvialhorizont angereichert, im übrigen aber ziemlich gleich geblieben. Die Genannten kommen infolgedessen zu der Schlußfolgerung: „Wir

Molekulargewichtsprozentzahlen.

Nr. 4 Wenig angegriffener Granit.

- „ 4a Granit stark umgewandelt, gebleicht und ohne erkennbare Struktur.
- „ 3 Darüber liegender roter Illuvialhorizont.
- „ 2 Zuoberst liegender stark verwitterter, gebleichter Granitgrus.

	4 %	4a %	3 %	2 %
SiO_2	81,83	87,67	71,78	83,78
TiO_2	0,10	—	—	—
Al_2O_3	8,19	3,61	5,96	8,68
Fe_2O_3	2,33	2,67	13,32	1,17
CaO	1,35	0,71	1,96	1,36
MgO	0,37	0,21	1,63	0,56
K_2O	3,88	3,07	3,97	3,15
Na_2O	1,88	1,91	1,12	1,23
P_2O_5	0,06	0,14	0,27	0,07
SO_3	—	—	0,01	0,01
	99,99	99,99	100,02	100,01

¹⁾ E. Blanck und H. Kees, Über sog. Kaolinitisierung eines Granits unter Rohhumusbedeckung im Schwarzwald. Chemie der Erde 4, 33 (1930).

glauben daher abermals, jedoch noch viel deutlicher nachgewiesen zu haben, daß durch die Einwirkung von Humus auf feldspatreiche Gesteine kein Vorgang hervorgerufen wird, der dazu berechtigt, von einer Kaolinitisierung oder einer Bildung von Kaolin zu sprechen¹⁾.

Wie sodann schließlich E. Blanck und R. Themlitz²⁾ erneut nachzuweisen bzw. in Bestätigung älterer Untersuchungen von anderen Seiten beizubringen vermocht haben, machen sich bei der Verwitterung des Granits im ariden (nordchilenischen) Wüstengebiet infolge der sich dort bildenden stark alkalischen Lösungen auf das Gestein Silifizierungsvorgänge mit gleichzeitiger Durchtränkung des Gesteins von Eisenlösungen geltend, so daß es unter diesen Verhältnissen zu einer beträchtlichen Vermehrung der Kieselsäure und damit verbundener relativer Verminderung an allen sonstigen Bestandteilen kommt, während der „normale“ Verwitterungsvorgang des Granits dortselbst zu einer starken Entkieselung und Abnahme der Magnesia und des Kalis führt, wogegen Tonerde, Eisen, Kalk und Natron weniger oder gar nicht davon berührt werden. Im einzelnen sind diese Verhältnisse infolge des Hinzutretens der alkalischen Lösungsausscheidungen aber nur äußerst schwer zu überblicken.

Aus der Gesamtheit aller dieser Feststellungen läßt sich nachfolgende Aufstellung über den Verwitterungsverlauf des Granits bis zur Ausbildung des Gruses unter den verschiedensten äußeren Bedingungen ableiten, der allerdings trotz sorgfältiger Abwägung aller Befunde keine absolute Zuverlässigkeit zukommt, da in Einzelfällen ständig Abweichungen vorhanden sind, die nur schwer nach der einen oder anderen Richtung hin zu beurteilen sind. Diese Aufstellung daher als eine fest fundamentierte Grundlage zur Beurteilung des gesamten Sachverhaltnisses betrachten zu wollen, dürfte nicht möglich sein. Hierzu ist ferner noch zu bemerken, daß der beobachtete Ausnahmefall der tropischen Verwitterung des Granits in Siam als eben ein solcher keine Mitverarbeitung erfahren hat. Die Werte für die tropisch feucht heiße Verwitterung sind vielmehr auf Grund der allgemeinen Auffassung und Kenntnis der Lateritentstehung eingesetzt worden, da kein experimentelles Material aus den Arbeiten Blancks und seiner Mitarbeiter hierfür vorhanden war.

Zur Erklärung der Zeichen in der Aufstellung sei voraufgeschickt: Es bedeutet das Gleichheitszeichen ein Gleichbleiben des betreffenden Bestandteils, das Pluszeichen zeigt eine Vermehrung, das Minuszeichen eine Verminderung des Bestandteils an:

¹⁾ E. Blanck und H. Kees, a. a. O., S. 41.

²⁾ E. Blanck und R. Themlitz, Über Eruptivgesteinsverwitterung im chilenischen Wüstengebiet. Chemie der Erde 12, 113 (1939).

	Gewöhnl. atmosph. Ver- witterung unserer Klimate	Humus- verwitterung	Aride Verwitterung	Trop. feucht heiße Ver- witte- rung	Ark- tische Ver- witte- rung	Semiaride Ver- witterung
SiO ₂	=	+	—	—	=	nach —
Al ₂ O ₃	mehr nach +	mehr nach —	mehr nach +	+	=	nach —
Fe ₂ O ₃	+	+ ?	=	+	=	+
CaO	—	=	=	—	nach —	—
MgO	=	=	mehr nach —	—	=	+
K ₂ O	=	=	—	—	=	=
Na ₂ O	—	= ?	= ?	—	=	nach —

Ein offenkundiges Beispiel für die verschiedenartige Verwitterungsmöglichkeit des Granits bietet auf engem Raum der Harz, denn sieht man denselben dortselbst übergehend einmal zu einem braun gefärbten Grus und Boden, andermal zu einer völlig gebleichten, weißen körnigen Grusmasse und drittens auch wohl, wenn auch seltener, zerfallen zu einem rosa bis rot verfärbten Verwitterungsdetritat. Die erstere Art der Aufbereitung wird für die normale, unter atmosphärischen Einflüssen hervorgerufene, bei der nur organische Agentien in geringem Maße beteiligt sind, angesehen, während die weißen Zerlegungsprodukte augenscheinlich das Produkt der durch organische Agentien hervorgerufenen Humusverwitterung sind, da sie allenthalben unter kräftiger Moorbedeckung in Erscheinung treten. Die dritte durch Rotfärbung gekennzeichnete Umwandlung erscheint dem Gebiet als eine fremdartige, da das Muttergestein nicht immer von roter Farbe, wie wohl sonst bei manchen Graniten ist, sondern meist einen grauen Farbenton aufweist und die im Gestein ursprünglich zumeist in der Form des Ferroreisens vorhandenen Eisenverbindungen unter den Einflüssen der chemischen Verwitterung zur Jetztzeit letzten Endes in braun gefärbtes Eisenoxydhydrat überführt werden. Es hat also den Anschein, als ob man es im letzteren Falle mit einer der Vorzeit angehörenden Verwitterung, also fossilen Verwitterungsringe, zu tun habe, und zumal dieses um so mehr, als gerade aus der jüngsten Vorzeit, nämlich dem Tertiär, derartig gefärbte Verwitterungsprodukte bekannt geworden sind. Es lag daher sehr nahe, diese Bildungen auf ihre Umwandlungsart hin näher zu untersuchen, um festzustellen, ob ein derartiger Schluß berechtigt sei, denn wie schon einmal erwähnt, haben sich rot gefärbte Verwitterungsprodukte der Culmgrauwacke im Gebiet des Harzes als durch fossile Verwitterung entstanden erkennen lassen, die unter den heutigen Klimaverhältnissen braune Bodenbildungen erzeugen.

Vom geologischen Gesichtspunkt angesehen, liegen im vorliegenden Untersuchungsgebiet des Oberharzes, d. h. für das Gebiet des Brockenmassivs bis in die Gegend von St. Andreasberg, für die Möglichkeit der zeitlich erfolgten Verwitterung des Granits die Verhältnisse wohl derartig, daß derselbe erst in tertiärer oder nachtertiärer Zeit von den ihn überlagernden Sedimenten einschließlich Culmgauwacke befreit wurde und somit erst zu diesen Zeiten den Verwitterungseinflüssen ausgesetzt werden konnte.

Durch intensive Rotfärbung des umgewandelten Granits zeichnet sich ein in der Nähe von St. Andreasberg gelegener Aufschluß unmittelbar rechts an der Straße vom besagten Ort nach Sonnenberg nördlich der Jordanshöhe bei Andreasberg aus. Im ersten Bruch, der sich am Abhang einer mit Buschwald bestandenen Erhöhung vorfindet und der im folgenden als Südbruch bezeichnet sein möge, zeigt sich folgendes Profil:

Probe 13 Zu oberst: Humoser schwarzbraun gefärbter Boden, durchsetzt mit Grauwackengerölle und Bruchstücken von Grauwacke.

7 Darunter: Stark rot gefärbte Verwitterungsprodukte von Granit- und Grauwackengesteinsmaterial, in deren bröckeligen Massen von den Mineralbestandteilen nur noch trübe Quarze zu erkennen sind. Das Verwitterungsmaterial ist gleichfalls durchsetzt mit Grauwackengesteinsbruchstücken.

5 Sandig grusiger, stark geröteter Granitzersatz mit zu oberst gleichfalls noch recht frischen Grauwackensteinen durchsetzt.

3 Hellrötlicher, feinkörniger Granitzersatz ohne Grauwackenbruchstücke.

Gesamtanalyse.

	9 %	4 %	3 %	5 %	7 %	13 %
SiO ₂	73,66	73,97	72,84	71,06	71,70	62,33
TiO ₂	0,21	0,08	0,10	0,26	0,67	0,66
Al ₂ O ₃	13,90	13,85	14,08	14,62	12,92	7,60
Fe ₂ O ₃	2,16	2,25	1,99	2,74	4,33	3,29
FeO	0,35	0,32	0,52	0,32	0,65	n. b.
CaO	0,70	0,33	0,35	0,45	0,33	0,36
MgO	0,40	0,31	0,62	0,34	0,82	0,34
K ₂ O	5,79	5,33	5,33	5,73	2,14	1,39
Na ₂ O	0,27	0,30	0,35	0,29	0,48	0,38
P ₂ O ₅	0,27	0,35	0,25	0,28	0,25	0,25
SO ₃	0,16	0,10	0,28	0,06	0,18	0,24
H ₂ O+	1,72	1,96	2,23	2,79	4,00	7,62
H ₂ O—	0,68	0,72	0,83	0,72	1,22	2,94
org. Subst.	—	—	—	—	—	12,57
	100,27	99,87	99,77	99,10	99,69	99,97

- 4 Grober, rot gefärbter Granitgrus.
 9 Hell gefärbter, schcn stark durchwitterter, aber noch im Gesteinsverbande befindlicher Granit. Feldspat und sonstige Mineralbestandteile schon völlig matt, nur der Quarz noch glänzend. Das Gestein durchzogen von roten von zersetzt Glimmer herrührenden Schnüren. Feldspate grünlichgrau oder lichtgelblichrosa gefärbt. Auch gelbbraun gefärbte Ausscheidungen sichtbar.

Die Bauschanalyse dieser Proben ergab vorstehende Befunde.

Hiernach ergibt sich für die Proben 9, 4, 3 und 5 als reine Verwitterungsprodukte des Granits eine progressive Verminderung des SiO_2 -Gehaltes mit fortschreitender Verwitterung, wogegen die Tonerde nur eine geringe Zunahme zu verzeichnen hat. Das Eisen ist oxydiert worden und hat im letzten Aufbereitungsprodukt 5 etwas zugenommen, ein Rest des Eisens hat sich auf gleicher Höhe in Form von FeO erhalten. Der Kalk hat eine Einbuße erlitten, dagegen ist die Magnesia unter Schwankungen nahezu gleich geblieben. Die Alkalien erscheinen wenig angegriffen. Der Gehalt an P_2O_5 bleibt unverändert, der an SO_3 schwankt zwar erheblich, sinkt aber zum Schluß. Der Hydratwasser gehalt wächst mit zunehmender Verwitterung an, während die Feuchtigkeit sich auf gleicher Höhe hält. Probe 7 läßt bei nahezu gleichem Gehalt an SiO_2 wie Probe 5 eine Abnahme von Tonerde, eine beträchtliche Zunahme von Eisen und etwas Magnesia wie auch Natron, eine erhebliche Abnahme an Kali, geringere an Kalk erkennen. Hydrat-

Die Umrechnung dieser Befunde auf von Feuchtigkeit und bzw. von organischer Substanz befreite Masse zeigt nachstehendes Bild von der Zusammensetzung der Proben.

Gesamtanalyse wasserfrei berechnet.
 (Für Probe 13 desgleichen befreit von org. Substanz.)

	9 %	4 %	3 %	5 %	7 %	13 %
SiO_2	73,96	74,60	73,62	71,82	72,81	73,79
TiO_2	0,21	0,08	0,10	0,26	0,68	0,78
Al_2O_3	13,96	13,97	14,23	14,78	13,13	9,00
Fe_2O_3	2,17	2,27	2,01	2,77	4,40	3,89
FeO	0,35	0,32	0,53	0,32	0,66	n. b.
CaO	0,70	0,33	0,35	0,46	0,33	0,43
MgO	0,40	0,31	0,63	0,34	0,83	0,40
K_2O	5,81	5,38	5,39	5,79	2,17	1,65
Na_2O	0,27	0,30	0,35	0,29	0,49	0,45
P_2O_5	0,27	0,35	0,25	0,28	0,25	0,30
SO_3	0,16	0,10	0,28	0,06	0,18	0,28
Hydr. H_2O . . .	1,73	1,98	2,26	2,83	4,07	9,02
	99,99	99,99	100,00	100,00	100,00	99,99

wassergehalt und Feuchtigkeitswasser sind beträchtlich gestiegen. Der oberste Humushorizont 13 weist auf starke Verminderung von SiO_2 und Al_2O_3 bei starker Vermehrung von TiO_2 hin. Das Eisen ist gegen Probe 7 gefallen, CaO , P_2O_5 und SO_3 sind dagegen gleich geblieben, während MgO , K_2O und Na_2O ein Absinken erkennen lassen. Hydratwasser, Feuchtigkeit und organische Substanz erreichen die größte Höhe.

Man erkennt bei Betrachtung der Zahlenwerte der Proben 9, 4, 3, 5, 7 die gleichen Beziehungen wie in der voraufgegangenen Zusammensetzung, nur die Werte der Probe 13 weichen insofern von dieser ab, als sich zeigt, daß es sich im Abfall der Kieselsäure in der ersten Tabelle nur um eine relative Feststellung gehandelt hat, denn in Wirklichkeit erscheint der Gehalt an SiO_2 hier etwas vermehrt, gleiches gilt selbstverständlich für Al_2O_3 und TiO_2 , wenngleich auch der Tonerdewert sich allen anderen Proben gegenüber als stark vermindert zeigt. Alle übrigen Bestandteile erweisen sich gleichfalls als etwas erhöht, doch werden die Beziehungen zu Probe 7 hierdurch nicht besonders geändert.

Da bekannterweise die Molekulargewichtsprozentzahlen noch eine bessere Einsicht in den Verlauf der sich vollziehenden Umwandlungsprozesse gestatten, so seien diese anschließend mitgeteilt:

Molekulargewichtsprozentzahlen.

	9 %	4 %	3 %	5 %	7 %	13 %
SiO_2	78,05	78,23	76,52	74,36	72,44	64,84
TiO_2	0,16	0,06	0,07	0,20	0,51	0,51
Al_2O_3	8,67	8,62	8,70	9,00	7,68	4,65
Fe_2O_3	0,86	0,89	0,79	1,07	1,64	1,28
FeO	0,31	0,27	0,46	0,27	0,55	n. b.
CaO	0,79	0,37	0,39	0,51	0,35	0,41
MgO	0,63	0,48	0,98	0,53	1,24	0,30
K_2O	3,91	3,60	3,57	3,83	1,38	0,92
Na_2O	0,28	0,30	0,35	0,29	0,47	0,38
P_2O_5	0,12	0,16	0,11	0,12	0,11	0,11
SO_3	0,13	0,08	0,22	0,04	0,13	0,18
Hydr. H_2O . . .	6,08	6,92	7,83	9,77	13,49	26,42
	99,99	99,98	99,99	99,99	99,99	100,00

Diesen Zahlenwerten ist gleichfalls eine Abnahme an SiO_2 von Probe 9 bis 13 zu entnehmen, ihr verläuft entgegengesetzt eine geringe Zunahme der Tonerde bis einschließlich Probe 5, dann ein starker Abfall über Probe 7 bis Probe 13. Die Titansäure, die anfangs abnimmt, steigt bis 5 wieder etwas an, um in den beiden letzten Proben auf die doppelte Höhe anzuwachsen. Das Eisenoxyd steigt gleichfalls etwas, wenn auch nicht regelmäßig, in 7 deutlich an, um dann wieder etwas abzunehmen. Der Kalk erfährt anfangs eine beträchtlichere Abfuhr

als in Probe 5, um dann abermals abzusinken, und die Magnesia zeigt ein unregelmäßiges Verhalten im Ab- und Aufsteigen, wird aber in Probe 7 erheblich angereichert, um in 13 stark zu sinken. Für Kali und Natron läßt sich einschließlich bis Probe 5 auf ein annäherndes Gleichbleiben schließen, jedoch von Probe 7 an für Kali eine sehr starke Abnahme verzeichnen, der eine geringe Vermehrung an Na_2O gegenübersteht. Die Werte der Phosphorsäure schwanken etwas, erweisen sich aber als ziemlich gleichbleibend und auch die Schwankungen an SO_3 halten sich in bescheidenen Grenzen. Das Hydratwasser nimmt von Anfang bis zu Ende als Zeichen fortschreitenden Verwitterungsgrades ganz beträchtlich zu. Eine besonders starke Veränderung im Bild der Stoffanteilnahme sowie Verteilung und Wanderung der einzelnen Bestandteile macht sich aber in Probe 7 geltend, insofern als hier ein deutlicher Unterschied zwischen den Proben 9 und 5 einerseits, 7 und 13 andererseits wahrzunehmen ist. Hier vermindert sich der Gehalt an SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , K_2O und demgegenüber vermehrt sich der Gehalt an TiO_2 , Fe_2O_3 , FeO , MgO und Na_2O , was, worauf noch näher einzugehen sein wird, auf die Meliorierung des Granitverwitterungsproduktes mit dem Grauwackenmaterial zurückzuführen ist.

Dementsprechend charakterisiert sich die reine Granitverwitterung auf Grund des Ausfalls der Bauschanalysen durch eine nur geringe SiO_2 -Abnahme, nahezu keine Veränderung des Gehaltes an Al_2O_3 , des Eisens, Kalis und Natrons, Vermehrung der Magnesia und Fortfuhr von Kalk. Da alle diese Veränderungen mit Ausnahme der Verminde rung an Kalk sehr gering sind, so spricht der Verlauf des ganzen Verwitterungsvorganges nicht dafür, daß er sich in der Vorzeit abgespielt hat, trotz der äußersten Merkmale, die dafür geltend gemacht werden können. Jedoch auf diesen Punkt werden wir gleichfalls noch zurückzukommen haben.

Ein weiterer, tiefgründiger Verwitterungsprofillaufschluß liegt etwas nördlicher, und zwar an der Straße, die von der Hauptstraße nach Sonnenberg westlich nach Schluft abbiegt, in etwa 1 km Entfernung vom beschriebenen ersten Aufschluß dieser Arbeit. Hier handelt es sich um die durch gelbbraune Färbung der Verwitterungsprodukte gekennzeichnete Verwitterung, die als eine rezente ange sprochen wird. Der Aufschluß steht in einer Talrinne an, die sich im Walde unter Rohhumusbedeckung, gleichfalls etwa 700 m ü. d. M. gelegen, erstreckt, so daß bei der Aufbereitung des Granitgestein s in der heutigen Zeit mit stark humidem Klima und unter Einfluß der überlagernden Rohhumusschicht zu rechnen ist. Der Granit ist bis in mehrere Meter Tiefe zu einem sandigen gelbbraunen Grus zersetzt, dabei aber zumeist nicht umgelagert. Das feste Gestein färbt sich zunächst gelbbraun, zerfällt dann plattig in vielfach horizontale Schichten.

Im Zersatz zirkulieren oder haben Eisenlösungen zirkuliert, so daß die Farbe stellenweise fast weiß erscheint, anderenorts dagegen nahezu dunkelbraun wird. Auf Kluftbildungen scheiden sich sogar mancherorts Eisen- bzw. Eisenmanganerz aus.

Das Profil stellt sich etwa folgendermaßen: unter einer nicht zu mächtigen Rohhumuslage von einigen Zentimetern Mächtigkeit, die nicht der Analyse unterzogen wurde, liegen:

Probe 18 gelbbrauner Verwitterungsboden, örtlich bis zu ziemlich 60 cm Stärke,

17 darunter ein nicht überall vorhandener, im gebleichten Gestein sich gebildeter, rezenter Illuvialhorizont,

18a gelber Granitzersatz,

19 stark verwittertes gelbbraunes Gestein,

16 ziemlich frischer, aber doch schon etwas zersetzer Granit,

20 das an Ort und Stelle härteste, am wenigsten angegriffene Granitgestein, das in Gestalt von Granitblöcken vorhanden ist.

Gesamtanalyse.

	20 %	16 %	19 %	18a %	17 %	18 %
SiO ₂	72,81	73,75	73,28	72,57	68,63	72,86
TiO ₂	0,18	0,09	0,18	0,18	0,24	0,40
Al ₂ O ₃	13,30	13,25	13,50	13,57	12,05	13,01
Fe ₂ O ₃	1,17	1,65	1,10	2,46	7,36	2,92
FeO	0,98	0,65	0,65	0,71	0,13	0,18
Mn ₃ O ₄	—	—	0,03	Sp.	Sp.	Sp.
CaO	0,85	0,35	0,78	0,47	0,70	0,51
MgO	0,28	0,35	0,28	0,43	0,39	0,55
K ₂ O.	5,92	5,47	5,67	5,92	5,23	4,61
Na ₂ O	2,15	2,56	2,17	1,01	0,71	1,45
P ₂ O ₅	0,63	0,36	0,51	Sp.	0,19	0,13
SO ₃	0,19	0,13	0,16	0,18	0,19	0,21
Hydr. H ₂ O. . . .	1,10	1,06	1,42	2,24	3,18	2,48
Feuchtigkeit . . .	0,32	0,51	0,59	0,58	0,88	0,95
	99,88	100,18	100,32	100,32	99,88	100,26

Betrachtet man die Befunde der Proben 20, 16 und 19, so zeigt sich im großen und ganzen kaum eine erhebliche Veränderung des SiO₂-Gehaltes, vielleicht nur mit Ausnahme von Probe 20 zu 16, solange sich der Granit noch im Gesteinsverbande befindet. Solches gilt auch für die Tonerde, Titansäure, die Erdalkalien und Alkalien, nur in Probe 16 scheint eine etwas geringere Menge an TiO₂, CaO, K₂O, dafür aber etwas mehr MgO und Na₂O vorhanden zu sein, und zwar wohl z. T.

als Folge der geringen Vermehrung an SiO_2 . Auch die Oxydation des Eisens ist hier am stärksten erfolgt, und weisen alle diese Umstände darauf hin, daß schon in diesem zweiten Verwitterungsstadium des Granits eine chemische Umwandlung, die sich zuvörderst auf Eisen, Kalk und Natrium erstreckt, einsetzt. Nur in Probe 19 ist der Gehalt an Eisen verringert worden. Probe 18a und 18 lassen demgegenüber eine, wenn auch nur bescheidene, Abnahme an Kieselsäure erkennen, die Tonerde bleibt noch in dieser Probe annähernd gleich, sinkt aber im letzten Verwitterungsprodukt, dem gelbbraunen Boden, etwas ab. Kalk und Natron haben gleichfalls in 18a und 18 eine Verringerung bei kleiner Erhöhung von MgO und K_2O in 18a erlitten, aber Abfall des letzteren in 18. Das Eisenoxyd erscheint in 19a erhöht, das Oxydul nahezu unverändert, dagegen letzteres in 18 erniedrigt, das Gesamt-eisen hat aber letzten Endes eine Zunahme erfahren. Feuchtigkeitsgehalt und Hydratwasser haben während der ganzen Dauer des Verwitterungsverlaufes zugenommen. Es läßt sich also in den drei ersten Proben im allgemeinen nur eine geringe Umwandlung aller Bestandteile erkennen, wenn auch schon Anzeichen für eine solche vorhanden sind, jedoch erst im Granitzersatz und Granitboden kommen stärkere Verschiebungen zum Ausdruck, die letzten Endes auf eine geringere Abnahme bzw. Gleichbleiben der Kieselsäure und Tonerde hindeuten, eine Vermehrung des Eisens, der Titansäure und Magnesia und eine Verringerung des Gehaltes an CaO , Na_2O und K_2O , wenn auch für letzteres nur im Falle von Probe 18, darin, während die Feuchtigkeit und das Hydratwasser deutlich zunehmen. Die Probe 17 nimmt insofern aber eine Sonderstellung ein, als ihr Gehalt an SiO_2 und Al_2O_3

Gesamtanalyse wasserfrei berechnet.

	20 %	16 %	19 %	18a %	17 %	18 %
SiO_2	73,13	73,99	73,48	72,75	59,31	73,38
TiO_2	0,18	0,09	0,18	0,18	0,24	0,40
Al_2O_3	13,38	13,29	13,54	13,61	12,17	13,11
Fe_2O_3	1,18	1,66	1,10	2,47	7,44	2,94
FeO	0,99	0,65	0,65	0,71	0,13	0,18
Mn_2O_4	—	—	0,03	Sp.	Sp.	Sp.
CaO	0,85	0,35	0,78	0,47	0,71	0,51
MgO	0,28	0,35	0,28	0,43	0,40	0,55
K_2O	5,94	5,49	5,69	5,94	5,28	4,64
Na_2O	2,16	2,57	2,18	1,01	0,72	1,46
P_2O_5	0,63	0,36	0,51	Sp.	0,19	0,13
SO_3	0,19	0,13	0,16	0,18	0,19	0,21
Hydratwasser . . .	1,10	1,07	1,42	2,25	3,22	2,50
	100,01	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

deutlich herabgesetzt erscheint, derjenige an Fe_2O_3 und CaO deutlich vermehrt und an MgO und Na_2O vermindert ist, wodurch seine Beschaffenheit als Illuvialhorizont zum Ausdruck kommt. Die starke Zunahme des Eisens in Probe 18a dürfte daher wohl darauf zurückzuführen sein, daß die Wanderung des Eisens von oben auch noch bis in diese Stufe vorgedrungen ist.

Die Umrechnung der Bauschanalysenwerte auf wasserfreie Substanz (S. 119) zeigt, daß es sich in der Tat bei der Kieselsäure und Tonerde sowie auch der Magnesia und des Kalis um keine wesentliche Veränderung gehandelt hat, sondern auf ein Gleichbleiben dieser Bestandteile zu schließen ist. Wenn hiervon der Kaligehalt in Probe 18 eine Ausnahme macht, so hängt dieses wohl damit zusammen, daß sich hier schon ein Einfluß der organischen Substanz der Deckschicht geltend macht, wie ja überhaupt Probe 18a, 17 und 18 unter dem Einfluß einer solchen stehen. Der Eisengehalt hat dagegen eine beträchtliche Anhäufung erfahren, gleichfalls ein Beweis für die Anteilnahme organischer Substanz am Verwitterungsverlauf. Nur CaO und Na₂O haben einen Verlust zu verzeichnen.

Die sich anschließenden Befunde der Molekulargewichtsprozentzahlen weisen nun aber doch darauf hin, daß mit einer geringen Verminderung des Kieselsäuregehaltes beim Aufbereitungsvorgang des Gesteins zu rechnen ist, während die Tonerde eine solche nur in den letzten Verwitterungsprodukten andeutet. Das Eisen ist als etwas vermehrt anzusehen, ebenso die Magnesia, dagegen Kalk und Natron sind deutlich vermindert, das Kali nur im letzten Aufbereitungsprodukt.

Molekulargewichtsprozentzahlen.

Aus allen diesen Feststellungen läßt sich, wie es auch schon der Augenschein lehrt, nur entnehmen, daß es sich im vorliegenden Verwitterungsprofil des Granits um ein solches handelt, das zur jetzigen Zeitepoche unter geringer Mitbeteiligung von organischer Substanz, wie sie durch die Überdeckung mit einer Rohhumusschicht hervorgerufen wird, entstanden ist.

An der Straße von Braunlage nach dem Königskrug liegt an der linken Seite dieser Straße fast unmittelbar vor dem Königskrug, d. h. etwa 300 m entfernt davon, ein Granitsteinbruch, der sich durch bunte Farbtöne der Zersetzungspprodukte des Granits auszeichnet, in seiner Gesamtheit aber gleichfalls wie der Aufschluß bei St. Andreasberg die rote Verwitterung des Gesteins zeigt, die aber diesmal nicht durch sekundäre Prozesse ausgelöst worden ist, sondern als unmittelbare Folge des schon an sich rot gefärbten Granits zustande kommt. Insbesondere zeichnet sich dieser Aufschluß aber dadurch aus, daß sich in ihm Granitblöcke finden, welche die typische schalenförmige Verwitterung und Absonderung zeigen, die der ariden Verwitterung als Folge kräftiger Insolationswirkung besonders eigentümlich ist, so daß es den Eindruck erweckt, als ob hier Zeugen einer alten Landoberfläche vorhanden seien.

Die Profilverhältnisse des Aufschlusses sind z. T. nicht ganz klar, da sie gestört erscheinen. Immerhin kann man für die Kennzeichnung des Verwitterungsverlaufes des Granits, ausgehend von dem festen Kern der schalig verwitterten Granitblöcke, nachstehendes Profil aufstellen, wobei zu bemerken ist, daß der Granit der Kernmasse die an Ort und Stelle frischeste Gesteinsstufe darstellt.

Probe 31 Zu unterst: roter, ziemlich frischer mittelkörniger Granit, den Kern der schaligen Verwitterungsblöcke bildend. Quarz und Orthoklas zeigen sich noch nicht angegriffen, sondern sind von frischem Glanz, der dunkle Glimmer ist etwas angegriffen ebenso der weiße Plagioklas, der eine duffe Oberfläche erkennen läßt. Hier und da, wenn auch nur selten, macht sich ein lichtbräunlicher Anflug von ausgeschiedenem Eisen im Gestein bemerkbar.

32 schalenförmige Absonderung des Granits. Alle Mineralbestandteile sind stark angegriffen, es liegt eine lockere zerbrechliche Gesteinsmasse vor.

33 die zu einem Grus von sonst ähnlicher Beschaffenheit denn Probe 32 aufgelöste Schalenmasse.

26 ein noch erheblich in der Verwitterung weiter fortgeschritten Granit bzw. Granitzersatz, der den festen Granit überlagert.

29 gelber, feiner, sandiger Granitgrus bis Sand.

Probe 30 rot und gelb gefärbtes lehmig-sandiges Granitverwitterungsprodukt.

Überlagert wird diese Schichtenfolge durch einen rezenten humosen Verwitterungsboden.

Dieses normale Profil durchsetzen auf der linken Seite des Aufschlusses mehr weißlich gefärbte Partien, die aus Materialien eines weiß bis hellrosa gefärbten völlig zersetzen, z. T. mit Eisenäderchen durchzogenen, lehmigen Produktes (27) aufgebaut sind und ebenso gefärbte, lehmig bis tonige Zersetzungsmassen (28) enthalten und wohl als Einschlammungsprodukte in Spaltenbildungen des Granitzersatzes in Frage kommen, und zwar als Reste einer vermutlich früheren Aufbereitungsart des Granits oder als Reste tertiärer Ablagerungen.

Gesamtanalyse.

	31 %	32 %	33 %	26 ¹⁾ %	29 %	30 %	(27) %	(28) %
SiO ₂ . . .	73,29	73,26	72,85	70,48	67,92	67,89	72,98	67,90
TiO ₂ . . .	0,23	0,22	0,25	0,21	0,37	0,26	0,28	0,34
Al ₂ O ₃ . . .	13,82	13,99	14,43	14,76	15,86	17,58	16,81	20,84
Fe ₂ O ₃ . . .	0,95	1,25	1,27	1,68	4,56	4,92	2,00	1,69
FeO . . .	0,72	0,52	0,52	0,45	0,13	0,26	0,23	0,32
CaO . . .	0,84	0,72	0,73	0,65	0,50	0,27	—	Sp.
MgO . . .	0,45	0,41	0,37	0,28	0,52	0,34	0,10	0,43
K ₂ O . . .	5,46	5,01	4,58	5,81	4,77	0,52	0,42	0,33
Na ₂ O . . .	2,44	2,18	2,04	1,01	0,24	0,14	0,12	0,09
P ₂ O ₅ . . .	0,25	0,29	0,30	0,60	0,44	0,44	0,33	0,38
SO ₃ . . .	0,17	0,29	0,39	0,23	—	—	—	—
Hydr. H ₂ O	1,16	1,75	2,12	3,23	4,25	7,13	5,96	7,25
Feuchtigkeit.	0,33	0,46	0,53	0,87	0,88	0,64	1,07	0,74
	100,11	100,35	100,38	100,27	100,44	100,39	100,30	100,31

Bei der Verwitterung des Granits, wie er durch die Analysenbefunde der drei ersten Proben, d. h. Granitkern, Granitschale und daraus hervorgegangener Zerfallsgrus, zur Wiedergabe gebracht wird, nimmt, wenn auch die Unterschiede wiederum nicht sehr groß sind, doch der Gehalt an SiO₂ etwas ab, dagegen an Tonerde etwas zu und bei fortschreitender Oxydation des Eisens wird auch dieses geringfügig vermehrt. Kalk, Magnesia und Natron erleiden eine geringe Abnahme, das Kali eine beträchtliche. Hydratwasser und Feuchtigkeit nehmen als Zeichen stattgefunder Verwitterung progressiv zu. Dieser Verlauf in der Zu- und Abnahme der einzelnen Bestandteile setzt sich in den Zerfallprodukten 26, 29 und 30 in gleichem Sinne unmittel-

¹⁾ Probe 26 enthält auch 0,01 % Mn₃O₄.

bar, wenn auch z. T. mit verschiedener Intensität, fort, so daß es in Probe 30 zu einer erheblichen Verminderung der Kieselsäure, des Kalks, des Kalis und Natrons, weniger der Magnesia gekommen ist, während Tonerde und Eisen nebst Hydratwasser eine starke Vermehrung erfahren haben. In den Proben (27) und (28), falls sie gleichfalls Zersetzungspprodukte des Granits sein sollten, ist dieser Entbasungsvorgang noch weiter fortgeschritten, ebenso hat aber auch eine Enteisenung stattgefunden.

Die anschließend mitgeteilte Umrechnung auf wasserfreie Substanz läßt, wie ersichtlich, genau den gleichen Sachverhalt erkennen:

Gesamtanalyse wasserfrei berechnet.

	31 %	32 %	33 %	26 ¹⁾ %	29 %	30 %	(27) %	(28) %
SiO ₂ . . .	73,46	73,34	72,96	70,91	68,22	68,06	73,54	68,20
TiO ₂ . . .	0,23	0,22	0,25	0,21	0,37	0,26	0,28	0,34
Al ₂ O ₃ . . .	13,85	14,01	14,45	14,85	15,94	17,62	16,94	20,94
Fe ₂ O ₃ . . .	0,95	1,25	1,27	1,70	4,58	4,94	2,02	1,70
FeO . . .	0,72	0,52	0,52	0,45	0,13	0,26	0,23	0,32
CaO . . .	0,84	0,72	0,73	0,65	0,50	0,27	—	Sp.
MgO . . .	0,45	0,41	0,37	0,28	0,52	0,34	0,10	0,43
K ₂ O . . .	5,47	5,02	4,59	5,85	4,79	0,52	0,42	0,33
Na ₂ O . . .	2,45	2,18	2,04	1,01	2,24	0,14	0,12	0,07
P ₂ O ₅ . . .	0,25	0,29	0,30	0,60	0,44	0,44	0,33	0,38
SO ₃ . . .	0,17	0,29	0,39	0,23	—	—	—	—
Hydr. H ₂ O	1,16	1,75	2,13	3,25	4,27	7,15	6,02	7,29
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Auch die nämlichen Ergebnisse spiegeln sich schließlich in den Molekulargewichtsprozentzahlen wieder.

Molekulargewichtsprozentzahlen.

	31 %	32 %	33 %	26 %	29 %	30 %	(27) %	(28) %
SiO ₂ . . .	77,93	76,78	75,73	72,43	69,10	64,23	69,77	63,74
TiO ₂ . . .	0,18	0,17	0,19	0,16	0,28	0,18	0,20	0,24
Al ₂ O ₃ . . .	8,64	8,64	8,82	8,92	9,50	9,78	9,46	11,45
Fe ₂ O ₃ . . .	0,38	0,49	0,49	0,65	1,74	1,75	0,72	0,59
FeO . . .	0,64	0,45	0,45	0,38	0,11	0,20	0,18	0,25
CaO . . .	0,95	0,81	0,81	0,71	0,54	0,27	—	Sp.
MgO . . .	0,71	0,64	0,57	0,43	0,79	0,48	0,14	0,60
K ₂ O . . .	3,71	3,35	3,04	3,81	3,10	0,31	0,26	0,20
Na ₂ O . . .	2,51	2,21	2,05	1,00	0,24	0,13	0,11	0,06
P ₂ O ₅ . . .	0,12	0,13	0,17	0,26	0,19	0,18	0,13	0,15
SO ₃ . . .	0,13	0,23	0,31	0,18	—	—	—	—
Hydr. H ₂ O	4,10	6,10	7,37	11,06	14,41	22,49	19,03	22,72
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

¹⁾ Probe 26 enthält auch 0,01 % Mn₃O₄.

Es unterliegt also gar keinem Zweifel, daß sich im vorliegenden Falle der Granitverwitterung ein regelrechter Entbasungsvorgang vollzogen hat, der nach Richtung und Intensität einen wesentlich anderen Verlauf genommen hat, als dies bei den beiden anderen Profilaufschlüssen der Fall war. Der Art dieses Verwitterungsvorganges nach handelt es sich um einen solchen, der den feucht warmen Gebieten eigentümlich ist, während die schalenförmige durch Insolationswirkung verursachte Absonderung des Granits im ersten Umbildungsakt mehr für heiße, „aride Bedingungen“ spricht. Dies mag jedoch sein wie es wolle, unter allen Umständen liegen andere Bildungsbedingungen vor als sie heute im Gebiet des Brockenmassivs herrschen, so daß die Annahme berechtigt erscheint, hier von einer fossilen Verwitterung zu sprechen, trotzdem wegen der fehlenden Überdeckung des Granits mit jüngeren Deckschichten eine geologische Grundlage dafür nicht unmittelbar vorhanden ist. Auch dieser Punkt wird später noch weiter zu behandeln sein.

In etwa 700 m Entfernung nordwestlich vom Königskrug an der Straße von hier zu den Oderteichen steht abermals Granit in einem Aufschluß an, der in vorliegende Untersuchungen mit einbezogen wurde. Der dort am Königskopf anstehende graue Granit wird in einem Steinbruch angeschnitten und bildet eine sanft gerundete Bergkuppe, die oberflächlich von einer rezenten dünnen Erdschicht überzogen wird. Hier wurden der noch völlig frische, leicht rosa gefärbte, orthoklas-

	Gesamtanalyse		dieselbe wasserfrei berechnet		Molekulargewichtsprozentzahlen	
	22	23	22	23	22	23
	%	%	%	%	%	%
SiO ₂	74,72	74,13	75,00	74,13	79,87	78,77
TiO ₃	0,21	0,22	0,21	0,22	0,17	0,17
Al ₂ O ₃	12,70	12,72	12,73	12,72	7,97	7,96
Fe ₂ O ₃	0,57	1,43	0,57	1,43	0,23	0,57
FeO	1,43	0,96	1,44	0,96	1,28	0,85
Mn ₃ O ₄	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01
CaO	0,57	0,25	0,57	0,25	0,65	0,29
MgO	0,49	0,32	0,49	0,32	0,44	0,29
K ₂ O	5,05	5,21	5,08	5,20	3,45	3,53
Na ₂ O	2,96	2,89	2,98	2,89	3,07	2,97
P ₂ O ₅	0,12	0,44	0,12	0,44	0,05	0,20
SO ₃	Sp.	0,22	Sp.	0,22	Sp.	0,17
Hydr. H ₂ O. . . .	0,79	1,19	0,79	1,19	2,81	4,22
Feuchtigkeit . . .	0,24	0,26	—	—	—	—
	99,87	100,26	100,00	100,00	100,00	100,00

führende, graue Granit (22) untersucht, dann sein unmittelbares Umwandlungsprodukt in Gestalt eines angewitterten, plattenförmigen, grauen Granits (23), in welchem Feldspat und Glimmer schon vielfach duff erscheinen und der mit einer schwachen Verwitterungsringe oberflächlich umgeben ist. Außerdem wurden ein in der Nähe befindlicher rotbraun gefärbter Boden (24) und ein gelbbraun aussehender Boden (25) der chemischen Analyse unterzogen. Ersterer stellt einen Verwitterungsboden von Grauwackenmaterial dar, welches man in der Nähe des Steinbruches als Rest vormaliger Überdeckung jüngerer Schichten mit Grauwacke findet und welches zusammengeschwemmt sein dürfte. Probe 25 ist ein Granitboden, der den an der Straße unterhalb des Steinbruches befindlichen Kuhlen entnommen wurde.

Auch in diesem Fall ist die Umwandlung des Granits nur eine geringe, da jedoch keine weiteren Aufbereitungsstufen in Gestalt von Granitgrus vorliegen, so läßt sich über den weiteren Vollzug des Vorganges nichts näher aussagen. Aus den Befunden der Probe 22 und 23 läßt sich entnehmen, daß eine geringe Abnahme der Kieselsäure, ein Gleichbleiben der Tonerde und auch des Eisens bei starker Oxydation des letzteren stattgefunden hat, wogegen die Erdalkalien, namentlich der Kalk, eine Einbuße erlitten haben und die Alkalien nahezu unverändert geblieben sind. Auch das Hydratwasser ist entsprechend dem Verwitterungszustand verändert worden. Es handelt sich somit auch hier um eine normale, rezente Aufbereitung des Granits.

	Gesamtanalyse		dieselbe wasser- und humusfrei berechnet		Molekulargewichtsprozentzahlen	
	24 %	25 %	24 %	25 %	24 %	25 %
SiO ₂	51,22	74,72	62,99	76,85	55,49	76,98
TiO ₂	0,67	0,69	0,82	0,71	0,54	0,53
Al ₂ O ₃	12,42	9,99	15,30	10,28	7,93	6,06
Fe ₂ O ₃ ¹⁾	4,85	3,40	5,96	3,50	1,97	1,32
Mn ₃ O ₄	0,01	0,03	0,01	0,03	0,01	0,01
CaO	0,47	0,70	0,58	0,72	0,55	0,78
MgO	0,90	0,99	1,11	1,02	1,46	1,53
K ₂ O	1,23	2,55	1,51	2,62	0,85	1,68
Na ₂ O	0,63	0,89	0,77	0,92	0,66	0,89
P ₂ O ₅	0,44	0,27	0,54	0,27	0,20	0,11
SO ₃	0,05	0,05	0,06	0,05	0,04	0,04
Hydr. H ₂ O . . .	8,42	2,94	10,35	3,02	30,30	10,07
Feuchtigkeit . . .	8,95	1,52	—	—	—	—
org. Subst.	10,60	1,30	—	—	—	—
	100,86	100,04	100,00	99,99	100,00	100,00

¹⁾ Als Gesamtgehalt des Eisens, da FeO nicht für sich bestimmt wurde.

Ein genetischer Vergleich der Zusammensetzung des frischen und verwitterten Granits mit der der beiden Bodenproben 24 und 25 läßt sich nicht durchführen, da Probe 24 nicht vom Granit abzuleiten ist und Probe 25 auch kein normaler Granitboden sein dürfte, sondern ein melioriertes Produkt aus Granit und Grauwackenmaterial und eventuell auch anderen Restprodukten. Wichtig an sich ist nur die Tatsache, daß sich auch an dieser Stelle des Granitvorkommens noch Deckschichtenmaterial, wenn auch nur in zu Boden umgewandelter Form, vorfindet, und daß es sich in diesen Gebilden um zur Jetztzeit entstandene Böden handelt. Die analytischen Ergebnisse der Untersuchung dieser Proben sind vorstehende.

Faßt man das Ergebnis der bisher mitgeteilten Feststellungen zusammen, so zeigt sich, daß mit Ausnahme des Granitaufschlusses am Königskrug alle übrigen drei auf einen rezenten Verwitterungsverlauf des Granits hindeuten. Wenn dieses für den Granit an der Straße nach Schluft und am Königskopf durchaus in Übereinstimmung mit der äußerlichen Erscheinung und Beschaffenheit der Verwitterungsprodukte sowie der allgemeinen Kenntnis von diesem Vorgang steht, so ist solches ohne weiteres nicht für den Granit von Andreasberg einzusehen, der rein äußerlich betrachtet den Eindruck einer viel stärkeren Zersetzung macht und zudem noch überdeckt ist mit Ablagerungen jüngeren Datums, die nicht aus ihm unmittelbar hervorgegangen sind, sondern ihre Herkunft z. T. einem Gestein verdanken, das den Granit überlagert hat, soweit dieser nicht dasselbe bei seinem Empordringen durchbrach. D. h. mit anderen Worten, es liegen, ganz abgesehen von der eigenartigen, starken Rotfärbung seiner Verwitterungsprodukte, nicht zu verkennende Verdachtsgründe für die fossile Natur der Verwitterung dieses Granites vor. Jedoch es spricht, wie schon dargetan, gegen eine solche Annahme der Ausfall der chemischen Untersuchung des Verwitterungsverlaufes. Es bedarf daher aus diesen Gründen eines näheren Eingehens auf diese Verhältnisse, um eine Erklärung derselben herbeizuführen.

Greifen wir dementsprechend nochmals zurück auf den Aufschluß von St. Andreasberg, so muß zunächst darauf hingewiesen sein, daß der rezente Humusboden auch der Oberboden des an den Steinbruch heranreichenden Buschwaldes ist, dem ein dunkelrot gefärbter Verwitterungsboden der Grauwacke (Probe 15) unterlagert, der in die Stufe Nr. 7, das stark rot gefärbte Verwitterungsprodukt von Granit und Grauwacke, ausstreichend übergeht. Die chemische Untersuchung des Verwitterungsbodens ergab eine außerordentlich hohe Anteilnahme an Fe_2O_3 am Aufbau desselben als Folge seiner Abkunft von der Culmgrauwacke. Dieser Boden wurde nämlich in seine größeren und allerfeinsten Teile zerlegt (Probe 15a und 15b) und diese getrennt analysiert,

um auf diese Weise Aufschluß über den vornehmlichen Sitz und die Beschaffenheit der ihn rot färbenden Eisenverbindungen zu erhalten. Gleichzeitig wurde aber auch die Grauwacke, die sich, wie wir gesehen haben, überall in den oberen Verwitterungsstufen noch vorfindet, der Analyse zugeführt. Das Ergebnis der Untersuchungen war folgendes:

Probe 6 Frische Grauwackensteinstücke aus der Granitzersatzzone 5 und 7. Die Grauwackenbruchstücke sind im Innern noch völlig frisch, ihr Kern ist umgeben von einer grauen Zersetzungszone, die ihrerseits wieder mit einer dünnen, rot gefärbten Verwitterungsrinde überzogen ist. Nur der frische Kern wurde analysiert.

15a Stark zersetzte Grauwackensteinstücke aus dem Grauwackenboden unter der rezenten Humusdecke. Dieselben sind äußerlich völlig rot gefärbt und zeigen im Innern eine graue, stark zersetzte, z. T. mit Eisenadern durchzogene Masse, die sich als ein Verwitterungsprodukt der Grauwacke zu erkennen gibt.

15b Der feinste, stark rot gefärbte Anteil dieses Bodens unter $\frac{1}{2}$ mm Korngröße.

	Gesamtanalysen			wasserfrei berechnet		
	6 %	15a %	15b %	6 %	15a %	15b %
SiO ₂	71,64	70,48	35,10	71,92	70,48	35,29
TiO ₂	0,55	0,57	0,44	0,55	0,57	0,44
Al ₂ O ₃	12,54	12,53	8,83	12,59	12,53	8,89
Fe ₂ O ₃	1,13	8,28	46,75	1,13	8,28	47,00
FeO	3,48	0,49	—	3,49	0,49	—
CaO	2,00	1,00	1,17	2,01	1,00	1,18
MgO	1,95	0,77	0,82	1,96	0,77	0,82
K ₂ O	1,79	3,44	1,78	1,80	3,44	1,80
Na ₂ O	2,10	0,08	0,10	2,11	0,08	0,10
P ₂ O ₅	0,28	Sp.	0,47	0,28	Sp.	0,47
SO ₃	0,33	0,19	0,21	0,33	0,19	0,21
Hydr. H ₂ O . . .	1,82	2,17	3,79	1,83	2,17	3,80
Feuchtigkeit . . .	0,50	0,45	0,80	—	—	—
	100,11	100,45	100,26	100,00	100,00	100,00

Die starke Anteilnahme des Eisens an der Zusammensetzung der mit der Grauwacke im Zusammenhang stehenden Produkte geht ohne weiteres aus diesen Befunden hervor. Insbesondere sind die allerfeinsten Teile des Verwitterungsbodens außerordentlich reich daran. Zugleich läßt aber auch Probe 6 und 15a einen Schluß über den Ver-

lauf der Grauwackenverwitterung zu, indem sie erkennen lassen, daß die Grauwacke an sich reichlich FeO enthält, das alsbald in Fe₂O₃ überführt wird und sich mehr und mehr in den Verwitterungsprodukten anreichert. SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ halten sich dabei wohl nahezu das Gleichgewicht, die Erdalkalien und das Natron werden vermindert, nur das Kali nimmt zu. Die diesbezüglichen Molekulargewichtsprozentzahlen, die solches anzeigen, seien nachstehend wiedergegeben:

Probe 6.

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	H ₂ O	Summe
73,52	0,42	7,57	0,44	2,97	2,20	3,01	1,17	2,09	0,12	0,25	6,24	100,00

Probe 15a.

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	H ₂ O	Summe
75,28	0,45	7,87	3,31	0,44	1,15	1,23	2,34	0,08	Sp.	0,11	7,73	100,00

Jedoch es wurde auch ein Salzsäureauszug der Probe 15b hergestellt, um die Löslichkeitsverhältnisse des Eisens kennen zu lernen, und desgleichen solche der Proben 5, 7 und 13 durchgeführt und diese mit jenen verglichen (bezügl. der Proben 5, 7 u. 13 vgl. S. 114):

Salzsäureauszüge..

	5	7	13	15b	5	7	13 ¹⁾	15b
					wasserfrei berechnet			
	%	%	%	%	%	%	%	%
SiO ₂ HCl-lösl. .	0,15	0,16	0,16	0,15	0,15	0,16	0,19	0,15
SiO ₂ karb.-lösl. .	(0,87)	(1,33)	(0,23)	(2,64)	(0,88)	(1,35)	(0,27)	(2,66)
TiO ₂ . . .	0,01	0,03	0,02	0,11	0,01	0,03	0,02	0,11
Al ₂ O ₃ . . .	1,25	3,49	1,94	0,93	1,26	3,55	2,28	0,94
Fe ₂ O ₃ . . .	1,84	3,83	2,60	20,53	1,86	3,90	3,05	20,69
Mn ₃ O ₄ . . .	—	—	—	0,06	—	—	—	0,06
CaO . . .	0,02	0,04	—	0,09	0,02	0,04	—	0,09
MgO . . .	0,06	0,35	0,15	—	0,06	0,36	0,18	—
K ₂ O . . .	0,06	0,22	0,17	0,10	0,06	0,22	0,20	0,09
Na ₂ O . . .	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02
P ₂ O ₅ . . .	0,03	0,06	0,15	0,08	0,03	0,06	0,18	0,08
SO ₃ . . .	0,02	0,03	0,06	0,01	0,02	0,03	0,07	0,01
H ₂ O+ . . .	2,99	3,51	7,77	3,64	2,93	3,57	9,12	3,67
H ₂ O— . . .	1,27	1,98	1,97	0,98	—	—	—	—
unlösl.								
Rückst. organ. Substanz	92,66	86,53	72,13	73,58	93,54	88,05	84,69	74,09
	—	—	12,57	—	—	—	—	—
	100,28	100,25	100,71	100,68	99,99	99,99	100,00	100,00

¹⁾ Auch humusfrei berechnet.

Es ergibt sich hieraus ein ganz beträchtlicher Löslichkeitsgrad des Eisens der Probe 15b, der auch noch in den Proben 13, 7 und 5, die mit Grauwackenmaterial durchsetzt sind, deutlich zum Ausdruck kommt und damit zu erkennen gibt, daß von oben her eine Durchtränkung der Granitverwitterungsprodukte mit rotfärbendem Eisen stattgefunden hat, wobei sich Probe 7 zugleich als Illuvialhorizont dient. Diese starke Rotfärbung des Granitmaterials tritt aber auch dort noch in Erscheinung, wo, wie z. B. im Wiesengelände etwas östlicher vom vorliegenden Aufschluß entfernt, der Granitgrus keine Überdeckung mehr von Grauwackenmaterial aufweist, wie solches die hier entnommene Probe 2 erkennen läßt, die der Probe 4 in ihrer Zusammensetzung sehr nahe steht, aber nur etwas geringere Werte für fast alle Bestandteile mit Ausnahme des Eisens und Hydratwassers zeigt. Auch die Löslichkeit des Eisens ist hier noch eine recht große, sie entspricht etwa derjenigen der Probe 5. Außerdem konnten auch in der Nähe von Probe 2 aus dem Granit stammende Bruchstücke von Gangquarz festgestellt werden, die durchzogen mit Eisenadern und auf den Spaltflächen mit einer roten Rinde von Eisen bedeckt waren, was gleichfalls auf eine Wanderung des Eisens hinweist.

Probe Nr. 2.

	Gesamtanalyse			Salzsäure-Auszug		
	%	H ₂ O-frei berechnet	Molgew. proz.	%	%	wasserfrei berechnet
		%	%			%
SiO ₂	73,49	74,02	75,80	HCl-lösl. carb.-lösl.	0,18 (0,87)	0,18 (0,87)
TiO ₂	0,19	0,19	0,15		0,01	0,01
Al ₂ O ₃	13,88	13,99	8,43		1,20	1,21
Fe ₂ O ₃	2,36	2,38	0,92		1,82	1,83
FeO	0,65	0,65	0,55		n. b.	n. b.
CaO	0,38	0,38	0,42		0,03	0,03
MgO	0,28	0,28	0,43		0,04	0,04
K ₂ O	4,36	4,39	2,87		0,04	0,04
Na ₂ O	0,24	0,24	0,24		0,02	0,02
P ₂ O ₅	0,31	0,31	0,14		0,03	0,03
SO ₃	0,29	0,29	0,22		0,02	0,02
Hydr. H ₂ O	2,86	2,88	9,83		3,23	3,25
Feuchtigkeit . . .	0,52	—	—		0,72	—
unlös. Rückst. . .					92,66	93,33
	99,81	100,00	100,00		100,00	99,99

Daß ein Angriff und eine Fortführung des Eisens im zersetzten Granit und andererseits auch eine Silifizierung desselben schon früh-

zeitig eingesetzt haben, läßt sich aus zwei weiteren Proben 12a und 12b des zersetzen Granits, die gewissermaßen Abarten der Probe 9 darstellen, entnehmen. Die analytischen Befunde dieser beiden Proben, welche den diesbezüglichen Vorgang deutlich in Erscheinung treten lassen, seien im Vergleich zu Probe 9 nachstehend angeführt:

	Gesamtanalyse			dieselbe wasserfrei berechnet			Molekulargewichtsprozentzahlen		
	12a %	12b %	9 %	12a %	12b %	9 %	12a %	12b %	9 %
SiO ₂ . . .	73,04	85,38	73,66	73,04	85,42	73,96	76,53	87,54	78,05
TiO ₂ . . .	0,25	0,17	0,21	0,25	0,17	0,21	0,19	0,13	0,16
Al ₂ O ₃ . . .	14,44	6,17	13,90	14,44	6,17	13,96	8,90	3,72	8,67
Fe ₂ O ₃ . . .	1,61	1,31	2,16	1,61	1,31	2,17	0,64	0,50	0,86
FeO . . .	0,26	0,26	0,35	0,26	0,26	0,35	0,23	0,22	0,31
CaO . . .	1,00	0,52	0,70	1,00	0,52	0,70	1,13	0,57	0,79
MgO . . .	0,46	0,72	0,40	0,46	0,72	0,40	0,72	1,11	0,63
K ₂ O . . .	6,13	3,56	5,79	6,13	3,56	5,81	4,10	2,33	3,91
Na ₂ O . . .	0,15	0,23	0,27	0,15	0,23	0,27	0,15	0,23	0,28
P ₂ O ₅ . . .	0,31	0,28	0,27	0,31	0,28	0,27	0,14	0,12	0,12
SO ₃ . . .	0,36	0,42	0,16	0,36	0,42	0,16	0,28	0,32	0,13
Hydr. H ₂ O	2,00	0,94	1,72	2,00	0,94	1,73	6,99	3,21	6,08
Feuchtigk.	0,44	0,32	0,68	—	—	—	—	—	—
	100,45	100,28	100,24	100,01	100,00	99,99	100,00	100,00	99,99

Außerdem zeichnen sich die Proben 12a und 12b gegenüber der Probe 9 in ihrem Aussehen durch einen viel stärker in die Augen fallenden Zersetzunggrad aus. Eine tiefgründige Verwitterung des Gesteins hat sich also sicher vollzogen, und weisen alle diese Erscheinungen darauf hin, daß der Granit schon vor der Überdeckung mit Grauwackenmaterial seine Zersetzung erfahren hat, die aber, wie wir erkannt haben, der rezenten Verwitterungsart entspricht. Es kann sich daher bei der Überdeckung des Granits nur um eine solche von schon mehr oder weniger aufbereitetem Grauwackenmaterial gehandelt haben. Überschüttungen und Einschlämungen von Materialien z. T. fremder Herkunft liegen nun aber auch noch aus einem anderen unmittelbar in der Nähe des ersten Bruches liegenden zweiten Aufschluß (Nordbruch) vor.

In diesem sind die Profilverhältnisse im großen und ganzen die nämlichen wie im ersten, etwa 300 m davon abgelegenen Aufschluß (Südbruch), nur schalten sich an manchen Stellen im Granitgrus 7 torfig schwarze Zwischenlagen, unterlagert von einer grauen Bleischicht ein. Ihre Gesamtanalysen ergaben nachstehende Werte:

	Schwarze torfige Schicht	Graue Bleich- Schicht	desgleichen wasserfrei berechnet	
	10	11	10	11
	%	%	%	%
SiO ₂	62,44	78,23	76,25	80,86
TiO ₂	0,66	0,75	0,81	0,78
Al ₂ O ₃	9,70	9,38	11,84	9,70
Fe ₂ O ₃	2,87	2,00	3,50	2,07
FeO	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
CaO	0,43	0,50	0,53	0,52
MgO	0,33	0,35	0,40	0,36
K ₂ O	1,30	1,99	1,58	2,06
Na ₂ O	0,32	0,35	0,39	0,36
P ₂ O ₅	0,27	0,10	0,33	0,10
SO ₃	0,14	0,21	0,17	0,21
Hydr. H ₂ O	3,42	2,89	4,18	2,99
Feuchtigk.	5,14	1,98	—	—
org. Subst.	13,00	1,27	—	—
	100,02	100,00	99,98	100,01

Um unmittelbare Abkömmlinge der Granit- oder Grauwackenverwitterung handelt es sich in ihnen nicht, wenn auch Granit- und Grauwackenmaterial darin vorhanden sind. Die schwarze torfige Bildung steht in ihrer Zusammensetzung noch am nächsten der Probe 13, d. h. der humosen, obersten Deckschicht und läßt entweder auf eine Verlagerung schließen oder stellt einen humosen Boden dar, der einer Stillstandslage in der Auf- und Überschüttungsperiode der Granitdenudation früherer Zeit entspricht, was aber kaum zu entscheiden sein dürfte. Jedenfalls weist seine Gegenwart wie auch die der grauen Bleichschicht darauf hin, daß zur Zeit ihrer Entstehung auch humide Verhältnisse geherrscht haben dürften ähnlich denjenigen der Ausbildung der rezenten humosen Deckschicht, und ferner, daß man es mit einem Gebiet zu tun hat, in dem Störungen durch Überschüttung oder Einschwemmung stattgefunden haben, was nach der örtlichen Lage des vorliegenden Geländes zu urteilen, durchaus verständlich erscheint. Auch die im Granitgrus beider Aufschlüsse eingestreuten Quarzitbruchstücke, deren ursprüngliche Stellung im Profil nicht mehr festzustellen ist, wenn sie auch wohl z. T. als Gangfüllungen zu erkennen sind, sprechen für einen derartigen Vorgang. Es ist jedoch beachtenswert, daß dieselben nicht etwa als Gerölle zu gelten haben, da ihnen die hierfür in Frage kommende Form der Abrundung fehlt, sondern kantige, eckige Gestalt besitzen, so daß es sich um terrestre Gebilde handelt. Die Befunde der Salzsäureauszüge der Proben 10 und 11 in Ver-

bindung mit der starken Anreicherung von TiO_2 in den Bauschanalysen zeigen einen sehr erheblichen Verwitterungsgrad der beiden Bildungen an, denn es sind von den noch vorhandenen geringen Anteilen an Erd- und Alkalien nur noch wenige Mengen in Salzsäure löslich, nur das Eisen zeigt sich in erheblich löslicher Form.

Salzsäureauszüge der Proben I und II.

	I	II	I	II
	wasserfrei berechnet			
	%	%	%	%
SiO_2 HCl-lösl.	0,17	0,15	0,21	0,15
SiO_2 carb.-lösl.	(0,55)	(0,65)	(0,67)	(0,67)
TiO_2	Sp.	0,01	Sp.	0,01
Al_2O_3	2,74	2,07	3,35	2,14
Fe_2O_3	2,30	1,30	2,80	1,34
CaO	—	—	—	—
MgO	0,11	0,10	0,13	0,10
K_2O	0,14	0,14	0,17	0,14
Na_2O	0,02	0,02	0,02	0,02
P_2O_5	0,17	0,10	0,21	0,10
SO_3	0,04	0,02	0,05	0,02
Hydr. H_2O	3,42	2,89	4,18	2,99
org. Substanz	13,00	1,27	—	—
Feuchtigkeit	5,14	1,98	—	—
unlös. Rückstand .	72,76	89,88	88,87	92,98
	100,01	99,93	99,99	99,99

Alle diese Beobachtungen weisen darauf hin, daß sich der Granit vorliegenden Gebietes in einem solchen starker Denudation befunden hat und daß er vermutlich in weit größerem Umfange von den der Denudation unterworfenen Grauwacken- und vielleicht auch anderen Gesteinsbildungen überdeckt war, als dies heute noch der Fall ist und daher seine Überdeckung mit solchen Materialien an Ort und Stelle eine der wenigen noch erhaltenen Reste darstellt. Schon die Untersuchungen E. Blancks¹⁾ haben dargetan, daß Abschwemmungen von Grauwackenverwitterungsmaterial an anderen Orten in nicht zu großer Entfernung vom vorliegenden Fundort stattgefunden haben und daß es sich in diesen Materialien um fossile Verwitterungsprodukte handeln dürfte. Auch die Grauwackenverwitterungsprodukte des vorliegenden Aufschlußes sind in ihrer Hauptmasse als solche fossiler Art gekennzeichnet. Nur untergeordnet trifft man Bruchstücke mit einer äußeren über der grau gefärbten Übergangsringe liegenden, gelbbraunen Deckrinde überzogen, die auf rezente Verwitterung schließen lassen, so daß

¹⁾ E. Blanck, F. Alten und F. Heide, Chemie der Erde 2, 115 (1926).

hier eine Überdeckung des Granits mit vermutlich zur Tertiärzeit oder schon früher gebildeten (Perm?) Verwitterungsmaterialien der Culmgrauwacke vorliegt, was weiter besagen würde, daß der unterlagernde Granit gleichfalls zur Tertiärzeit oder noch früher seine Zersetzung erfahren habe. Dem widerspricht aber die in vorliegender Arbeit erbrachte Feststellung der rezenten Natur dieses Verwitterungsvorganges, so daß kein anderer Schluß übrig bleibt als der, daß, wie ja auch schon dargelegt wurde, die starke Rotfärbung des zersetzen Granits nichts anderes als eine Folge der aus dem rot gefärbten Grauwackenmaterial stammenden Eisenverbindungen ist. Jedoch die zur Tertiärzeit oder schon früher entstandenen Grauwackenverwitterungsmaterialien dürften, und hierauf weist die soeben hervorgehobene Anteilenahme ihrer rezenten Verwitterungsprodukte hin, zu einer späteren, vielleicht Diluvialzeit, eine Verfrachtung erfahren haben, denn um anstehende Culmgrauwacke handelt es sich ja nicht, und die Freilegung des Granits in dem in Frage kommenden Gebiet fand erst in tertiärer oder nachtertiärer Zeit statt, so daß erst zu diesen Zeiten überhaupt von einer Überdeckung des Granits mit Aufschüttungsmaterialien gerechnet werden kann. Also auch die intensive Rotfärbung des Granits erweist sich als ein rezenter Vorgang.

Wenn somit die Frage der Verwitterung des Granits dieser Lokalität unter Grauwackenmaterialbedeckung sowohl zeitlich als auch seiner Natur nach zufriedenstellend beantwortet werden kann, so tritt noch die weitere auf, nämlich die, wie die für den Granit am Königskrug festgestellte fossile Verwitterung zu erklären ist. Eine Überdeckung des Granits dortselbst von geologisch jüngeren Schichten mit Ausnahme des rezenten humosen Bodens kommt nicht vor, falls nicht die Einlagerungen auf Spalten als tertiäre Reste aufzufassen sind, und dürfte daher die Entfernung der ihn ehemals überlagernden Schichten schon verhältnismäßig frühzeitig, d. h. noch im Tertiär, stattgefunden haben, so daß sich die Verwitterungseinflüsse dieser Zeit geltend machen konnten. Trifft man dagegen wiederum am Königskopf nur rezent verwitterten Granit an, so ist dieser hier durch die von ihm nicht durchbrochene Culmgrauwacke, die er hier metamorphosiert hat, gegen eine frühzeitig einsetzende Verwitterung noch geschützt geblieben, was mit den geologischen Profilverhältnissen der Fundorte durchaus in Übereinstimmung steht¹⁾. Nur die rezenten Grauwackenbodenreste letzterer Lokalität verraten noch, daß vormals Grauwacke und daraus entstandener Boden vorhanden war, sie aber zur jüngeren Zeit fast gänzlich abgetragen wurden, so daß hier keine tiefgründige Verwitterung des Granits erfolgen konnte. Auch vollzieht sich die

¹⁾ Vgl. Fr. Dahlgrün, O. Erdmannsdörffer und W. Schrieh, Geologischer Führer durch den Harz. Teil I, Berlin 1925, S. 185 u. 188.

tiefgründige Verwitterung zumeist nur dort, wo unter Waldboden eine stärkere Rohhumusschicht vorhanden ist, die jedoch hier so gut wie fehlt, sondern höchstens nur von einer humosen dünnen Bodennarbe gesprochen werden kann. Erst in den Vertiefungen der Umgebung findet sich mächtigeres Bodenmaterial angehäuft.

Als gemeinsame, kurz zusammengefaßte Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen sind hervorzuheben:

1. Im Gebiet des Harzes lassen sich verschiedene Arten der Granitverwitterung beobachten und unterscheiden, die eine führt zu braun gefärbten, eine andere zu weiß gebleichten und die dritte zu rot gefärbten Verwitterungsprodukten. Während die beiden ersten Bildungen solche des heutigen Klimas sind, hervorgegangen unter dem Einfluß der gewöhnlichen atmosphärischen Verwitterung und im letzteren Fall unter dem Einfluß der Moorüberdeckung, konnte erkannt werden, daß die rote Verwitterung einerseits die Folgeerscheinung tertiärer Aufbereitung ist, sich andererseits aber als rezenter Vorgang unter Mitbeteiligung rot gefärbter tertiärer oder permischer Verwitterungsmaterialien der überdeckenden Culmgrauwacke zu rezenter Zeit vollzogen hat.

2. Der Nachweis des letzten Vorganges wird in seinen einzelnen Stufen verfolgt und klargestellt.

3. Ebenso wird der Vollzug der rezenten und fossilen Verwitterung des Granits dargelegt. Während die erstere dieser Verwitterungsarten, sofern sich nur rein atmosphärische Einflüsse des humiden Klimas zur Hauptsache geltend gemacht haben, keine tiefgreifenden Veränderungen des Ausgangsmaterials erkennen läßt, führt die letztere zur Entbasung des Gesteins unter Abfuhr von Kieselsäure und Anhäufung von Tonerde und Eisen.

4. Es hat sich des weiteren zeigen lassen, daß die Verwitterung des Granits schon frühzeitig nach seiner Freilegung von den ihn überlagernden Sedimentgesteinen eingesetzt hat, d. h. z. T. schon zur Tertiärzeit, aber in anderen Fällen erst weit später, und zwar dann als Folge späterer Abräumung der ihn überdeckenden, sekundär entstandenen Ablagerungen und Aufschüttungen, was vermutlich zur Diluvialzeit geschehen ist.

5. Die tiefgründige rezente Verwitterung des Granits im Gebiet des Oberharzes läßt sich zumeist als eine Folgeerscheinung des langandauernden Angriffs der atmosphärischen Agentien gepaart mit denen einer Rohhumusüberdeckung erklären.

6. Alle diese Feststellungen lassen erkennen, daß sich starke Denudationserscheinungen während der jüngeren geologischen Zeit im Gebiet des Oberharzes vollzogen haben und sich dieselben auf Grund der Untersuchungen der Verwitterungsprodukte ihrer zeitlichen Stellung nach unterscheiden lassen.

2. Über fossile und rezente Verwitterung des unteren Buntsandsteins im Gebiet des Harzes, der Hain- und Windleite sowie des Kaufunger Waldes.*)

Während man über die Verwitterung und Bodenbildung der Sandsteine in ihrer Gesamtheit und im allgemeinen wohl recht gut unterrichtet ist, so gilt dieses für die Sandsteine der Buntsandsteinformation insbesondere nur für die des mittleren oder Hauptbuntsandsteins. Immerhin liegt aber auch für die Sandsteine der unteren und oberen Abteilung dieser Formation reichliches Beobachtungs- und Untersuchungsmaterial vor^{1).} Dasselbe erstreckt sich aber nur auf den Ge steinsaufbereitungsvorgang zur heutigen Zeit, obgleich auch Beobachtungen vorliegen, die auf eine der Vorzeit angehörende Verwitterung hindeuten. Um daher eine scharfe Trennung beider Vorgänge zu ermöglichen und eine Grundlage zur Beurteilung des Verwitterungsverlaufes zu gewinnen, von der ausgegangen werden kann, erschien es zunächst erforderlich, die rezente Verwitterung genauer, als dies bisher auf Grund des vorhandenen Tatsachenmaterials möglich war, festzulegen. Da jedoch die uns im Bereich des Südharzes, der Windleite, des Hessischen Berglandes sowie in der Umgegend von Eisenach und Mansfeld bekanntgewordenen Aufschlüsse fossiler Buntsandsteinverwitterung den unteren Buntsandstein betreffen, so mußte dessen rezente Verwitterung zum Ausgangspunkt gewählt werden. Dieses hatte aber, um es sogleich vorauszuschicken, eine besondere Schwierigkeit, insofern nämlich als im unteren Buntsandstein einmal überhaupt nur selten Aufschlüsse zu finden sind, da dieser bekanntlich für technische Zwecke infolge seiner Beschaffenheit sogut wie gar nicht herangezogen, sondern nur gelegentlich wie bei Wegebauten oder zur Gewinnung von Sand oder dgl. Material angeschnitten wird. Andermal bringt derselbe aber auch meist keine guten Profile für den gedachten Zweck hervor, da sein Gesteinscharakter schon innerhalb der Sandsteine meist schnell wechselt und die Sandsteinschichten von Ton oder Lettenzwischenlagen vielfach durchzogen und gestört werden, so daß schwer zu entscheiden ist, welcher Gesteinsschicht der Hauptanteil für die Bodenbildung zufällt, ja wohl zumeist mehrere derselben für die Verwitterungsprodukte als Ausgangsmaterial in Frage kommen.

*) D. 7.

¹⁾ E. Blanck, Über die petrographischen und Bodenverhältnisse der Buntsandsteinformation Deutschlands. Jahresh. d. Ver. f. vaterl. Naturkde in Württemberg, Stuttgart Jahrg. 66, 1910, S. 408—506 und Jahrg. 67, 1911, S. 1—77.

Dieses wirkt sich aber ganz besonders fühlbar insofern aus, als dadurch Endprodukte der Verwitterung hervorgehen, die sowohl nach der sandigen als tonigen Beschaffenheit hin recht verschoben ausfallen können, ganz abgesehen davon, daß auch noch der Einfluß des sich von oben her ausbildenden Bodenprofils hinzutreten vermag. Mit allen diesen Verhältnissen mußte also von vornherein gerechnet und darauf bei der Probeentnahme Rücksicht genommen werden, so daß es nur bei sehr eifrigem Suchen gelang, einigermaßen in Frage kommende Aufschlüsse zu erhalten. Es erklärt sich daraus auch, daß die untersuchten Profilaufschlüsse örtlich z. T. recht weit entfernt voneinander liegen, weil in der Nähe der fossilen Profile keine zum Vergleich dienenden rezenten zu erhalten waren. Was andererseits aus der Literatur zur Verfügung stand¹⁾, ist meist ausgehend von anderen Gewichtspunkten gesammelt und untersucht worden, so daß es nicht ganz den Erfordernissen vorliegender Untersuchungen entspricht, immerhin aber doch Verwertung finden konnte.

Hinsichtlich der petrographischen Verhältnisse der unteren Buntsandsteinformation läßt sich, ohne auf eine nähere Scheidung und Gliederung der Horizonte einzugehen, ganz allgemein eine Zweiteilung der Schichten vornehmen. Die untere Abteilung trägt vorwiegend den Charakter feiner toniger Bildungen bis zu sandigen Tonschiefern, die obere Abteilung besteht zur Hauptsache aus tonigen Sandsteinen. Letztere gehen uns eigentlich nur etwas an, soweit nicht auch hier tonige Einlagerungen hinzutreten. Die chemische Zusammensetzung der tonigen Sandsteine des niederhessischen Berglandes, welche durch die Untersuchungen von A. Oswald²⁾ am besten bekannt geworden ist, stellt sich für SiO_2 auf etwa 81—77 %, für Al_2O_3 um 9 %, Fe_2O_3 um 2 %, Mn_3O_4 um 0,5 %, CaO um 1,5 %, MgO um 1 %, CaCO_3 um 1,5—0,5 %, MgCO_3 um 1—0,5 %, K_2O um 2 %, Na_2O um 1 %, P_2O_5 um 0,1 %, SO_3 um 0,05 % und Glühverlust 2,5 %. Es zeigte sich, daß bei der Verwitterung dieser Sandsteine der Gehalt an SiO_2 und Al_2O_3 im großen und ganzen nahezu gleich blieb, eventuell nur eine Verringerung der Kiesel säure und eine Vermehrung der Tonerde stattfand, während Eisen und Glühverlust stark zunahmen, Kalk und Natron abnahmen, Magnesia geringe Verminderung erfuhr und Kali gleich blieb. Auch Phosphor- und Schwefelsäure nahmen ab. Dieser Nachweis mag zunächst als die bisher erkannte Feststellung vom Verlauf des rezenten Verwitterungsvorganges des unteren Buntsandsteins gelten und vorausgestellt sein.

¹⁾ A. Oswald, Chemische Untersuchung von Gesteinen und Bodenarten Niederhessens. Diss. Saalfeld a. d. S. 1902.

²⁾ A. Oswald, l. c., S. 39—41.

Der erste Fundort, von dem angenommen werden konnte, daß er Aufschluß über die rezente Verwitterung des unteren Buntsandsteins zu erbringen vermochte, war 2 km nordwestlich von Bendeleben am Ostabfall der Windleite zwischen Sondershausen und Frankenhausen gelegen. Ein gutes Profil war hier, wie in der ganzen Umgebung zwar im unteren Buntsandstein nicht vorhanden, jedoch ein ziemlich steiler Abhang, der mit Obstbäumen bestanden war, ließ ein verhältnismäßig frisches Sandgestein erkennen, das vom Verwitterungsboden überdeckt war. Im einzelnen handelte es sich

1. um einen tiefroten, kleinkörnigen, plattenförmig ausgebildeten, etwas Glimmer enthaltenden, noch recht festen, geschichteten Sandstein (Probe 4),
2. um einen tief rot gefärbten, kleinkörnigen, gleichfalls noch festen, z. T. durch diskordante Parallelschichtung ausgezeichneten Sandstein mit auf den Schichtflächen angehäuften Glimmerblättchen (Probe 1),
3. um einen plattenförmigen, aus letzterem Sandstein wahrscheinlich hervorgegangenen Buntsandsteingrus, in dem Bruchstücke mit Glimmer auf der Schichtoberfläche überwiegen (Probe 2),
4. um einen dunkelrot gefärbten, krümeligen Boden mit eingesprengten Brocken des geschichteten Sandsteins bis zu 1 cm Dicke (Probe 3).

Gesamtanalyse.

					Auf Trockensubstanz und humusfrei berechnet			
	4 %	1 %	2 %	3 %	4 %	1 %	2 %	3 %
SiO ₂ . .	79,39	73,66	61,82	57,31	79,59	73,95	62,57	60,70
TiO ₂ . .	0,22	0,23	0,80	0,95	0,22	0,23	0,91	1,00
Al ₂ O ₃ . .	8,80	10,10	16,04	15,25	8,82	10,14	16,23	16,10
Fe ₂ O ₃ . .	1,33	1,53	6,03	5,11	1,33	1,54	6,10	5,34
CaO . .	1,12	1,76	1,26	2,69	1,12	1,77	1,28	2,79
MgO . .	1,47	2,53	3,20	3,29	1,47	2,54	3,24	3,47
K ₂ O . .	2,63	3,17	3,16	2,90	2,64	3,18	3,20	3,07
Na ₂ O . .	2,03	2,06	1,47	0,87	2,04	2,07	1,49	0,93
P ₂ O ₅ . .	0,76	0,68	0,80	0,18	0,76	0,68	0,81	0,19
SO ₃ . .	—	0,48	—	0,02	—	0,48	—	0,03
CO ₂ . .	—	—	—	2,74	—	—	—	2,84
Humus . .	—	—	—	0,74	—	—	—	—
Hydr.								
H ₂ O . .	2,00	3,41	4,22	3,42	2,01	3,42	4,27	3,54
Feuchtigkeit . .	0,52	0,53	1,54	4,59	—	—	—	—
	100,27	100,14	100,34	100,06	100,00	100,00	100,00	100,00

Desgleichen unter Berücksichtigung des Gehaltes an
CaCO₃ und MgCO₃.

					Auf Trockensubstanz und humusfrei berechnet			
	4 %	1 %	2 %	3 %	4 %	1 %	2 %	3 %
SiO ₂ . .	79,39	73,66	61,82	57,31	79,59	73,95	62,57	60,70
TiO ₂ . .	0,22	0,23	0,80	0,95	0,22	0,23	0,81	1,00
Al ₂ O ₃ . .	8,80	10,10	16,04	15,25	8,82	10,14	16,23	16,10
Fe ₂ O ₃ . .	1,33	1,53	6,03	5,11	1,33	1,54	6,10	5,34
CaCO ₃ . .	—	—	—	4,80	—	—	—	4,98
MgCO ₃ . .	—	—	—	1,21	—	—	—	1,25
CaO . .	1,12	1,76	1,26	—	1,12	1,77	1,28	—
MgO . .	1,47	2,53	3,20	2,71	1,47	2,54	3,24	2,87
K ₂ O . .	2,63	3,17	3,16	2,90	2,64	3,18	3,20	3,07
Na ₂ O . .	2,03	2,06	1,47	0,87	2,04	2,07	1,49	0,93
P ₂ O ₅ . .	0,76	0,68	0,80	0,18	0,76	0,68	0,81	0,19
SO ₃ . .	—	0,48	—	0,02	—	0,48	—	0,03
Humus . .	—	—	—	0,74	—	—	—	—
Hydr.								
H ₂ O .	2,00	3,41	4,22	3,42	2,01	4,42	4,27	3,54
Feuchtig- keit .	0,52	0,53	1,54	4,59	—	—	—	—
	100,27	100,14	100,34	100,06	100,00	100,00	100,00	100,00

Die vorstehend mitgeteilten Bauschanalysen geben Aufschluß über die Gesamtzusammensetzung der vier Proben, und zwar bringt die erste Übersicht einmal die ursprünglich gefundenen Werte, ein andermal dieselben berechnet auf wasserfreie bzw. von organischer Substanz befreite Substanz. Die zweite Tabelle berücksichtigt die vermutliche Bindung der Kohlensäure an Kalk und Magnesia in der Analyse von Probe 3, und zwar gleichfalls auf Grund der ursprünglich gefundenen Werte und umgerechnet auf von Feuchtigkeit und von Humus befreite Substanz.

Es geht aus diesen Befunden hervor, daß im vorliegenden Fall mit der Verwitterung des unteren Buntsandsteins eine starke Verminderung des SiO₂-Gehaltes und eine erhebliche Vermehrung des Al₂O₃-Gehaltes verbunden ist, ebenso wie das Eisen beträchtlich erhöht wird und CaO und Na₂O Einbuße erleiden. K₂O und MgO sind dagegen nahezu gleich geblieben, P₂O₅ und SO₃ wiederum vermindert. Das Hydratwasser hat im großen und ganzen, wenn auch unter Schwankungen, keine allzu große Veränderung erfahren.

Die beifolgende Analyse des Salzsäureauszuges¹⁾ der Bodenprobe 3

¹⁾ Unter Benutzung einer 10%igen Salzsäure in fünffacher Menge auf dem lebhaft siedenden Wasserbade unter Rückflußkühlung bei 4 stündiger Kochdauer.

	%	H ₂ O- und humusfrei berechnet
		%
SiO ₂ (HCl-lösl.)	0,17	0,18
SiO ₂ (karbon.-lösl.)	1,21	1,25
TiO ₂	0,49	0,51
Al ₂ O ₃	2,67	2,77
Fe ₂ O ₃	3,84	3,98
CaO	2,69	2,79
MgO	2,36	2,45
K ₂ O	0,55	0,57
Na ₂ O	0,03	0,03
P ₂ O ₅	0,18	0,19
SO ₃	0,03	0,03
CO ₂	2,74	2,84
Humus	0,74	—
Hydr. H ₂ O	3,42	3,54
Feuchtigkeit	2,66	—
unlös. Rückstand	77,33	80,12
	99,90	100,00

vermittelt einen Einblick in die Löslichkeitsverhältnisse sowie die der Nährstoffe des Sandsteinverwitterungsproduktes. Man erkennt einen hohen Gehalt an löslichem Kali und Phosphorsäure, ebenso aber auch an Kalk und Magnesia, die vorwiegend an Kohlensäure gebunden sind, und es scheint, als wenn letztere in Gestalt einer Düngung in den Boden gelangt sind, da, wie die Bauschanalysen lehren, die Gesteinsproben keinen Gehalt an Kohlensäure aufzuweisen haben, falls sich nicht die Karbonate bei der Verwitterung durch Zutritt von CO₂ gebildet haben.

Eine zweite Probenahme erfolgte am Schern bei Nordhausen etwa 200 m von der Straße Nordhausen—Heiligenstadt entfernt an einem Feldwege, woselbst eine Wasserrinne den unteren Buntsandstein in einigermaßen fester Ausbildung freilegt. Rein äußerlich waren die hier anstehenden Sandsteine sowie deren Verwitterungsprodukte nicht so stark glimmerhaltig als die Gesteine gleicher Formation aus dem südöstlichen Gebiet bei Bendeleben. Auch tonige Zwischenlagen waren am Fundort kaum zu beobachten. Entsprechend den Lageverhältnissen des Fundorts ist Probe 1 den weniger durch Verwitterung angreifbaren Stellen der anstehenden Sandsteinschicht entnommen worden, dasselbe gilt für Probe 4 gegenüber Probe 5, so daß die Proben 2 und 5 unzweifelhaft in der Verwitterung weiter fortgeschrittene Stadien wiedergeben.

Probe 1 ist ein violettrötlich gefärbter, kleinkörniger, mürber und glimmerhaltiger mit hellen, d. h. gebleichten Flecken durchsetzter, schon etwas verwitterter Sandstein,

- Probe 2 stellt den gleichen feinkörnigen Sandstein, z. T. schon zu Grus übergegangen, dar, der durchsetzt ist von weichen, leicht zerbröckeligen Sandsteinbruchstücken,
- 3 ist ein sehr weicher, gebleichter, d. h. weiß bis blaßrosa gefärbter, gleichartiger Sandstein, der zwar anstehend noch im lockeren Verbande vorliegt, aber sofort zerfällt,
- 4 wird von einem feinkörnigen, dichten Sandstein von roter Farbe, der zwar noch ziemlich fest, wenn auch schon etwas angegriffen ist, gestellt, und
- 5 ist sein schon mehr zu Grus umgewandeltes Zerfallsprodukt in Gestalt eines noch etwas dunklerer rot gefärbten, feinkrümeligen, sandigen Verwitterungsproduktes.

Die chemische Gesamtanalyse dieser Proben erbrachte nachstehende Ergebnisse (siehe Tabellen S. 140 und 141).

Diesen Analysenwerten läßt sich zunächst entnehmen, daß die Proben 1—3 und die Probe 4 und 5 je für sich zusammen gehören und daher getrennt zu betrachten sind. Gemeinsam ist ihnen allerdings, daß sie Sandsteine mit karbonathaltigem Bindemittel darstellen, womit auch ihr leichter Zerfall im Zusammenhang steht. Probe 3 gibt sich als eine gebleichte Varietät des Sandsteins 1 zu erkennen und hat sich diesem gegenüber nur im Gehalt an Eisen etwas verringert. Probe 2, der grusige Sandstein, ist aus 1 hervorgegangen. Während aber der Gehalt beider Proben an SiO_2 kaum verändert ist, sondern höchstens auf eine Verminderung derselben der Tendenz nach geschlossen werden kann, hat die Tonerde in 2 ersichtlich zugenommen, aber auch die Verringerung des Eisens besteht nur der Tendenz nach, anders dagegen

	1 %	2 %	3 %	4 %	5 %
SiO_2	81,55	81,07	81,86	77,52	75,84
TiO_2	0,09	0,09	0,08	0,11	0,22
Al_2O_3	9,66	10,80	9,49	11,13	12,02
Fe_2O_3	0,87	0,73	0,52	1,52	1,38
CaO	1,05	0,29	0,90	1,47	1,00
MgO	0,55	0,68	0,40	1,28	1,68
K_2O	2,45	3,16	3,12	1,56	3,00
Na_2O	1,98	1,71	2,13	1,85	1,23
P_2O_5	0,69	0,13	0,58	0,53	0,14
SO_3	0,11	0,03	0,20	0,24	0,03
CO_2	0,99	0,12	0,75	1,52	1,01
Hydr. H_2O . . .	0,02	0,97	0,25	1,28	1,67
Feuchtigkeit . . .	0,41	0,34	0,17	0,23	1,17
	100,42	100,12	100,45	100,24	100,39

Umgerechnet auf Trockensubstanz stellen sich diese Befunde wie folgt:

	1 %	2 %	3 %	4 %	5 %
SiO ₂	81,54	81,23	81,62	77,51	76,46
TiO ₂	0,09	0,09	0,08	0,11	0,22
Al ₂ O ₃	9,66	10,81	9,47	11,13	12,11
Fe ₂ O ₃	0,87	0,73	0,52	1,52	1,39
CaO	1,05	0,29	0,90	1,47	1,00
MgO	0,55	0,73	0,40	1,28	1,69
K ₂ O	2,45	3,16	3,11	1,56	3,02
Na ₂ O	1,98	1,71	2,12	1,85	1,24
P ₂ O ₅	0,69	0,13	0,58	0,53	0,14
SO ₃	0,11	0,03	0,20	0,24	0,04
CO ₂	0,99	0,12	0,75	1,52	1,02
Hydr. H ₂ O . . .	0,02	0,97	0,25	1,28	1,67
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

unter Berücksichtigung der vermutlichen Anteilnahme von CaCO₃ und MgCO₃ folgendermaßen:

	1 %	2 %	3 %	4 %	5 %
SiO ₂	81,54	81,23	81,62	77,51	76,46
TiO ₂	0,09	0,09	0,08	0,11	0,22
Al ₂ O ₃	9,66	10,81	9,47	11,13	12,11
Fe ₂ O ₃	0,87	0,73	0,52	1,52	1,39
CaCO ₃	1,96	0,27	1,61	2,63	1,79
MgCO ₃	0,15	—	0,08	0,69	0,44
CaO	—	0,14	—	—	—
MgO	0,48	0,73	0,36	0,95	1,48
K ₂ O	2,45	3,16	3,11	1,56	3,02
Na ₂ O	1,98	1,71	2,12	1,85	1,24
P ₂ O ₅	0,69	0,13	0,58	0,53	0,14
SO ₃	0,11	0,03	0,20	0,24	0,04
Hydr. H ₂ O . . .	0,02	0,97	0,25	1,28	1,67
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

die des Kalkes, der Phosphor- und Schwefelsäure, die tatsächlich als eingetreten, und zwar beim Kalk in Form des Karbonates als ganz beträchtlich erfolgt, anzusehen sind. Auch das Magnesiumkarbonat dürfte aus Probe 2 ganz entfernt worden sein, jedoch MgO als angereichert gelten, ebenso wie das Kali, während Natron abermals nur der Tendenz nach eine Verminderung erfahren hat. Alle diese Befunde weisen auf einen ganz normal erfolgten Sandsteinverwitterungs-

vorgang hin, insofern als die Bindemittelsubstanz eine Auflösung und Fortfuhr erfahren hat, während die Quarzkörper und Glimmeranteile des Sandsteins erhalten geblieben sind und das Hydratwasser mit fortschreitendem Verwitterungsgrade selbstverständlichweise zugenommen hat. Der Sandstein der Probe 4 ist toniger als Probe 1 und auch eisenreicher, dafür aber etwas ärmer an Kieselsäure, jedoch gleichfalls ein vollwertiger Repräsentant des unteren Buntsandsteins. Der Vergleich der Analysen der Proben 4 und 5 läßt für das Zustandekommen der letzteren aus ersterer die nämlichen Vorgänge der Veränderung durch den Verwitterungsprozeß erkennen, wie sie sich bei der Probe 2 vollzogen haben, nur erscheinen dieselben im Einzelfall mehr oder weniger dem Grade nach verschoben.

Über die Löslichkeitsverhältnisse der einzelnen Bestandteile, wenigstens in den beiden Proben 2 und 5, geben auch hier die Analysen ihrer Salzsäureauszüge sowie die des in HCl unlöslichen Rückstandes Auskunft. Es fällt die Schwerlöslichkeit der Alkalien, Tonerde und Kieselsäure den übrigen Bestandteilen gegenüber unmittelbar auf, was in dem Umstände begründet erscheint, daß letztere die Bindemittelsubstanz der Sandsteine abgeben und daher der Verwitterung am leichtesten zum Opfer fallen.

	Salzsäureauszug			Gesamtanalyse des unlöslichen Rückstandes	
	2 %	5 %		2 %	5 %
SiO ₂ HCl-lösl. . .	0,18	0,16	SiO ₂	84,40	83,01
SiO ₂ karbon.-lösl.	(0,94)	(1,04)	Al ₂ O ₃	10,39	11,67
TiO ₂	0,09	0,22	Fe ₂ O ₃	Sp.	Sp.
Al ₂ O ₃	0,84	1,38	MgO	0,28	0,55
Fe ₂ O ₃	0,73	1,39	K ₂ O	3,14	3,09
CaO	0,29	1,00	Na ₂ O	1,77	1,32
MgO	0,46	1,18	H ₂ O	0,39	0,61
K ₂ O	0,15	0,18		100,37	100,25
Na ₂ O	0,01	0,02			
P ₂ O ₅	0,13	0,14			
SO ₃	0,03	0,04			
CO ₂	0,12	1,01			
Hydr. H ₂ O . . .	0,97	1,67			
Feuchtigkeit . . .	0,36	0,61			
unlös. Rückstand	95,84	91,17			
	100,20	100,17			

Ehe auf weitere Aufschlüsse und Erörterungen über den rezenten Verwitterungsvorgang eingegangen wird, sei an dieser Stelle die Zu-

sammensetzung von Sandsteinverwitterungsböden des unteren Buntsandsteins eingeschaltet, wie sie auf Grund von Untersuchungen solcher in der Umgebung von Steinthalleben, schon etwas näher dem Gebiet des Kyffhäuser gelegen, ermittelt worden ist. Dieselben sind an einer Straßenkurve 1 km westlich von besagtem Orte entnommen, wo sich ein Aufschluß in der Straßenböschung, allerdings ohne sichtbares, unterliegendes, festes Gestein, zeigte. Aller Wahrscheinlichkeit nach handelt es sich hier infolge des darüber liegenden ansteigenden Ackergeländes um eine auf einer Buntsandsteinplatte ausgebildete Terrasse von durch Kultur umgewandelten Verwitterungsprodukten des Sandsteins, wie sowohl Farbe als mineralischer Aufbau der Bodenbildung darunt. Dieser Fundort wurde in Rücksicht auf die in der Nähe vorkommenden, vermutlich als fossile Verwitterungsprodukte anzusehenden, später zu betrachtenden Proben gewählt.

Es gelangten zur Entnahme und Untersuchung:

1. Verwitterungsboden aus der Straßenböschung. Derselbe ist lehmig-tonig und stellt in seinen Anteilen unter 2 mm Korngröße einen kleinkörnigen Buntsandsteingrusboden von tiefroter Färbung dar. Sein Anteil über 2 mm Korngröße setzt sich aus stark verwitterten Sandsteinbruchstücken bis zu 2 cm Umfang zusammen, die einem feinkörnigen, glimmerhaltigen, geschichteten Sandstein von etwas hellerer Färbung als der Feinboden angehören. Die Probe wurde aus einer Tiefe bis zu 20 cm entnommen.

2. Mischboden aus der Oberfläche des in der Nähe liegenden Ackergeländes, der in seiner Beschaffenheit der Probe 1 sehr ähnlich bis gleich ist.

3. Ackerkrume eines frisch gepflügten, gleichfalls in der Nähe gelegenen Feldstückes. Auch dieser Boden ist in Farbe und Beschaffenheit den übrigen beiden Proben durchaus ähnlich bis gleich.

Wie die nachstehend wiedergegebenen Analysen (S. 144 u. 145) erkennen lassen, haben alle drei Böden lehmigen Charakter und sind mit Karbonaten gut bis reichlich ausgestattet, so daß Probe 1 schon als Mergelboden angesprochen werden darf. Ob dieser Gehalt an Karbonaten als ein primärer anzusehen oder durch Kalkung hervorgerufen worden ist, läßt sich nicht ohne weiteres beurteilen, jedoch dürfte letzteres wohl, wenn man zum Vergleich die Analysen der niederhessischen Buntsandsteinböden aus der Literatur heranzieht, eher der Fall sein. Im allgemeinen stehen sich die Böden sehr nahe, sie sind reich an K_2O und auch an P_2O_5 , jedoch arm an organischer Substanz. Ihr Gehalt an Eisen liegt in leicht löslicher Form vor, dasselbe gilt für Kalk, aber nicht für Magnesia im gleichen Maße. Ihr Gehalt an Ton ist erheblich und auch die Tonerde verhältnismäßig gut löslich. Kali und Natron, besonders letzteres, liegen zumeist in schwerlöslicher, silika-

tischer Bindung vor. Einen noch besseren Einblick über die mineralesche Zusammensetzung gibt ihre Umrechnung auf die auch von Kar-

Gesamtanalyse.

				auf Trockensubstanz und humusfrei berechnet		
	1 %	2 %	3 %	1 %	2 %	3 %
SiO ₂	52,70	58,32	60,72	53,92	59,64	62,68
TiO ₂	0,55	0,59	0,50	0,56	0,60	0,52
Al ₂ O ₃	14,66	15,52	13,76	15,00	15,87	14,20
Fe ₂ O ₃	5,15	4,99	4,25	5,27	5,10	4,39
CaO	7,44	3,34	3,70	7,62	3,42	3,82
MgO	3,60	3,71	3,03	3,68	3,79	3,13
K ₂ O	2,99	3,27	2,87	3,06	3,34	2,96
Na ₂ O	0,98	1,20	1,15	1,00	1,23	1,19
P ₂ O ₅	0,13	0,14	0,19	0,13	0,14	0,20
SO ₃	0,02	0,02	0,36	0,02	0,02	0,37
CO ₂	6,05	3,47	3,08	6,20	3,55	3,19
Humus	0,27	0,27	1,27	—	—	—
Hydr. H ₂ O	3,46	3,22	3,24	3,54	3,30	3,35
Feuchtigkeit	2,59	2,45	2,22	—	—	—
	100,59	100,51	100,34	100,00	100,00	100,00

Umgerechnet unter Rücksichtnahme auf den vermutlich vorhandenen Gehalt an CaCO₃ und MgCO₃:

				auf Trockensubstanz und humusfrei berechnet		
	1 %	2 %	3 %	1 %	2 %	3 %
SiO ₂	52,70	58,32	60,72	53,92	59,64	62,68
TiO ₂	0,55	0,59	0,50	0,56	0,60	0,52
Al ₂ O ₃	14,66	15,52	13,76	15,00	15,87	14,20
Fe ₂ O ₃	5,15	4,99	4,25	5,27	5,10	4,39
CaCO ₃	13,29	5,96	6,02	13,61	6,11	6,23
MgCO ₃	0,38	1,63	0,83	0,40	1,65	0,86
CaO	—	—	0,33	—	—	0,33
MgO	3,42	2,93	2,63	3,49	3,00	2,72
K ₂ O	2,99	3,27	2,87	3,06	3,34	2,96
Na ₂ O	0,98	1,20	1,15	1,00	1,23	1,19
P ₂ O ₅	0,13	0,14	0,19	0,13	0,14	0,20
SO ₃	0,02	0,02	0,36	0,02	0,02	0,37
Humus	0,27	0,27	1,27	—	—	—
Hydr. H ₂ O	3,46	3,22	3,24	3,54	3,30	3,35
Feuchtigkeit	2,59	2,45	2,22	—	—	—
	100,59	100,51	100,34	100,00	100,00	100,00

HCl-Auszüge.

				auf Trockensubstanz und humusfrei berechnet		
	1 %	2 %	3 %	1 %	2 %	3 %
SiO ₂ HCl-						
lösł. . . .	0,18	0,17	0,15	0,18	0,17	0,16
SiO ₂ karbon.						
lösł. . . .	(1,84)	(1,61)	(1,69)	(1,89)	(1,65)	(1,75)
TiO ₂	0,03	0,03	0,04	0,03	0,03	0,04
Al ₂ O ₃	3,78	4,02	3,81	3,87	4,12	3,94
Fe ₂ O ₃	4,09	4,08	3,41	4,19	4,18	3,53
CaO	7,44	3,34	3,37	7,62	3,42	3,49
MgO	2,75	3,10	2,54	2,82	3,17	2,63
K ₂ O	0,42	0,45	0,52	0,43	0,46	0,54
Na ₂ O	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
P ₂ O ₅	0,13	0,14	0,19	0,13	0,14	0,20
SO ₃	0,02	0,02	0,16	0,02	0,02	0,17
CO ₂	6,05	3,47	3,08	6,20	3,55	3,19
org. Subst.	0,27	0,27	1,27	—	—	—
Hydr. H ₂ O .	3,46	3,22	3,24	3,54	3,30	3,35
Feuchtigkeit	2,59	2,45	2,22	—	—	—
unlösł. Rückstand . . .	69,22	75,58	76,05	70,91	77,38	78,70
	100,49	100,40	100,11	100,00	100,00	100,00

Gesamtanalysen des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes.

	I %	2 %	3 %
SiO ₂	72,36	73,61	75,87
TiO ₂	0,72	0,70	0,58
Al ₂ O ₃	14,98	14,55	12,45
Fe ₂ O ₃	1,45	1,14	1,04
CaO	—	—	0,40
MgO	1,16	0,77	0,60
K ₂ O	3,54	3,56	2,94
Na ₂ O	1,26	1,45	1,38
SO ₃	—	—	0,24
H ₂ O	4,64	4,51	4,73
	100,11	100,29	100,23

bonaten befreite Substanz, wie sie S. 146 durchgeführt worden ist, wieder, was natürlich nur unter der Voraussetzung vorgenommen werden darf, daß die vorhandene Kohlensäure an Kalk und Magnesia, wie angenommen, gebunden ist, und die Karbonate als Reste zugeführter künstlicher Kalkdüngung aufzufassen sind. Wie diese Umrechnung erkennen läßt, handelt es sich in der Tat um nahezu die gleichen Böden,

Bauschanalysen karbonatfrei berechnet.

	1 %	2 %	3 %
SiO ₂	62,71	64,66	67,45
TiO ₂	0,65	0,65	0,56
Al ₂ O ₃	17,44	17,21	15,27
Fe ₂ O ₃	6,13	5,53	4,73
CaO	—	—	0,36
MgO	4,06	3,25	2,93
K ₂ O	3,56	3,62	3,19
Na ₂ O	1,16	1,33	1,28
P ₂ O ₅	0,15	0,15	0,22
SO ₃	0,02	0,02	0,40
H ₂ O	4,12	3,58	3,61
	100,00	100,00	100,00

die nur etwas in ihrem Gehalt an Ton und Eisen abweichend erscheinen.

Da, wie schon mehrfach betont, die Aufschlüsse des unteren Buntsandsteins in der Umgebung des Harzes und auch der angrenzenden Gebietsteile sich nicht gerade als sehr brauchbar für das Studium der rezenten Verwitterung des Sandsteingesteins dieser Formation erwiesen hatten, so wurde im Gebiete des Kaufunger Waldes versucht, geeigneteren Aufschlüsse zu erhalten. Jedoch auch hier stellten sich die nämlichen Schwierigkeiten ein, wenngleich der Sandstein auch hier z. T. in weit größeren Partien und weniger angegriffen erscheinend anstehend angetroffen wird.

In unmittelbarer Nähe von dem Rittergut Fahrenbach an einer steilen Böschung der von Witzenhausen kommenden Straße steht der untere Buntsandstein in folgenden Schichten an:

- Probe 5 Zu unterst: deutlich geschichteter, plattig abgesonderter, noch ziemlich frischer, rot gefärbter, feinkörniger Sandstein, auf den Schichtflächen überzogen mit reichlichem Glimmer.
- 4 feste Sandsteinbank von kleinkörnigem, gleichartigem, rotem Sandstein mit auf den Schichtflächen Tonlagen, welch' letztere aber nicht zur Analyse gelangten,
- 3 zwischen den Sandsteinen eingelagerte dünnbankige, tonige, etwas sandige Letten von dunkelroter Farbe,
- 2 zersetzer, roter, glimmeriger Sandsteingrus bis zu 3 cm Korngröße (2a) mit tonigen, weichen Einlagerungen gleicher Färbung (2b),
- 1 sehr feinsandig-lehmiger, in seinen Anteilen unter 2 mm hellrot gefärbter Verwitterungsboden mit Sandsteinbruchstücken eines innen dunkelrot gefärbten, kleinkörnigen Sandgestein bis zu 8 cm Durchmesser.

Zu oberst: dünne mit Obstbäumen bepflanzte Grasnarbe, die nicht analysiert wurde.

Gesamtanalysen.

	5 %	4 %	3 %	2b %	2a %	I %
SiO ₂	82,26	85,26	57,80	69,71	83,41	70,75
TiO ₂	0,32	0,15	1,43	0,95	0,20	0,68
Al ₂ O ₃	8,96	8,42	20,78	14,91	8,87	14,54
Fe ₂ O ₃	1,06	0,77	6,02	4,15	0,97	2,85
CaO	—	—	—	—	—	0,05
MgO	1,22	0,65	2,92	2,09	0,86	1,33
K ₂ O	2,41	1,85	4,17	2,99	2,08	3,25
Na ₂ O	1,27	1,16	0,39	0,78	1,15	0,90
P ₂ O ₅	0,44	0,41	0,60	0,51	0,71	0,50
SO ₃	—	—	—	—	—	0,03
Humus	—	—	—	—	—	1,03
Hydr. H ₂ O	1,66	1,26	4,57	3,39	1,65	2,54
Feuchtigkeit . . .	0,38	0,19	1,45	0,87	0,34	1,88
	99,98	100,12	100,13	100,35	100,24	100,33

Gesamtanalysen umgerechnet auf Trockensubstanz, bzw. befreit von organischer Substanz.

	5 %	4 %	3 %	2b %	2a %	I %
SiO ₂	82,59	85,32	58,57	70,07	83,50	72,63
TiO ₂	0,32	0,15	1,45	0,96	0,20	0,70
Al ₂ O ₃	9,00	8,43	21,06	14,99	8,88	14,93
Fe ₂ O ₃	1,06	0,77	6,10	4,17	0,97	2,92
CaO	—	—	—	—	—	0,05
MgO	1,22	0,65	2,96	2,10	0,86	1,36
K ₂ O	2,42	1,85	4,23	3,01	2,08	3,34
Na ₂ O	1,28	1,16	0,39	0,78	1,15	0,92
P ₂ O ₅	0,44	0,41	0,61	0,51	0,71	0,51
SO ₃	—	—	—	—	—	0,03
Hydr. H ₂ O	1,67	1,26	4,63	3,41	1,65	2,61
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Von Probe I, dem Verwitterungsboden, wurde außerdem ein Salzsäureauszug hergestellt und der in Salzsäure unlösliche Rückstand gleichfalls analysiert. Die erzielten Befunde folgen (s. S. 148).

Wie ersichtlich, macht sich auch hier für die Ermittlung des Verwitterungsverlaufes unangenehm geltend, daß nicht eine einzige Sandsteinschicht als Ausgangsmaterial des Verwitterungsbodens, sondern mehrere und zudem noch durchsetzt mit tonigen Lagen in Frage

	I %	Auf. Trockensubst. und humusfrei berechnet	I %	unlöslicher Rückstand
		I %		I %
SiO ₂ HCl-lösl. . .	0,19	0,20	SiO ₂ . . .	78,92
SiO ₂ karb.-lösl. . .	(1,66)	(1,71)	TiO ₂ . . .	0,48
TiO ₂	0,25	0,26	Al ₂ O ₃ . . .	14,01
Al ₂ O ₃	2,02	2,07	Fe ₂ O ₃ . . .	0,80
Fe ₂ O ₃	2,12	2,19	MgO . . .	0,73
CaO	0,05	0,05	K ₂ O . . .	3,29
MgO	0,67	0,69	Na ₂ O . . .	0,97
K ₂ O	0,31	0,32	H ₂ O . . .	0,90
Na ₂ O	0,03	0,03		100,10
P ₂ O ₅	0,50	0,51		
SO ₃	0,03	0,03		
Humus	1,03	—		
Hydr. H ₂ O	2,54	2,61		
Feuchtigkeit	1,88	—		
unlös. Rückstand	88,61	91,04		
	100,23	100,00		

kommen. Die Sandsteinproben 5, 4 und 2a sind in ihrem Sesquioxydgehalt und auch in dem an Erdalkalien und Alkalien nicht allzu verschieden, ja selbst ihr Kieselsäureanteil steht sich recht nahe, während innerhalb der beiden tonigen Proben 2b und 3 erhebliche Abweichungen in der Zusammensetzung vorhanden sind und ihre Gehalte ganz besonders an SiO₂, Al₂O₃ und Fe₂O₃ stark gegen die nämlichen der Sandsteine kontrastieren. Trotzdem dieses aber der Fall ist, ist dennoch nicht anzunehmen, daß sie erheblich auf die Ausbildung des Verwitterungsbodens 1 eingewirkt haben können, weil die Anteilnahme der Tonschichten gegenüber den Sandsteinschichten sich im ganzen Profil der Masse nach nur recht untergeordnet erweist. Andererseits ist ihre Teilnahme aber auch nicht ganz in Frage zu stellen, so daß die Depression im Gehalt an SiO₂ im Verwitterungsboden nicht allein durch eine Abnahme der Kieselsäure der Sandsteine erklärt werden kann, ebensowenig wie die Vermehrung der Tonerde, des Eisens, der Magnesia und des Kalis sowie die geringe Abnahme des Natrons als eine unmittelbare Folge des Verwitterungsprozesses der Sandsteine zu gelten hat. Dennoch liegt aber auch hier, falls man von der Zusammensetzung der Sandsteine allein ausgeht, die bisher in den übrigen Profilen festgestellte Gleichsinnigkeit der Zu- und Abnahme der einzelnen Bestandteile beim Verwitterungsvorgang der Sandsteine vor.

Ein weiteres Profil fand sich oberhalb des Gutshofes von Fahrenbach, etwa 200 m von diesem entfernt an der Straße, die zum „Roten

See“ führt, an einem sich von dieser abzweigenden, kleinen, aufwärts in den Wald führenden Waldwege.

Hier liegt zu oberst:

- Probe 1 Humoser, sandiger, braunrötlicher Waldboden von etwa 10 cm Mächtigkeit. In seinen Anteilen unter 2 mm Korngröße ist derselbe von feinerdig-sandiger Beschaffenheit, schmutzig rötlich gefärbt und mit feinen schwarzen Rohhumusteilchen durchsetzt. Seine Anteile über 2 mm werden von Sandsteinbruchstücken eines feinkörnigen, schmutzig rötlich gefärbten Sandsteins gestellt.
- 2 Etwas lehmiger, braunroter Sand aus 30 cm Tiefe. Seine Anteile unter 2 mm etwas heller, rötlicher gefärbt, krümeliger und nicht mehr so fein. Anteile über 2 mm von derselben Art denn in Probe 1.
- 3a Sandiger, roter Untergrundboden, stärker rötlich gefärbt, im übrigen wie Probe 2.
- 3b In ihm enthaltene größere Gesteinsbruchstücke eines hellroten, kleinkörnigen, dichten, etwas Glimmer führenden, seltener auch kleine tonige Einschlüsse aufweisenden, ziemlich festen und frischen, wenn auch äußerlich etwas erdigen Sandsteins.

Von diesen Proben wurden die Anteile unter 2 mm Korngröße, von Probe 3b das Gesamtgestein mit nachstehendem Erfolg untersucht:

Gesamtanalysen.

					Auf Trockensubstanz u. humusfrei berechnet			
	1 %	2 %	3a %	3b %	1 %	2 %	3a %	3b %
SiO ₂	79,95	79,88	73,99	84,22	82,09	80,84	74,98	84,43
TiO ₂	0,48	0,50	0,56	0,20	0,49	0,51	0,57	0,20
Al ₂ O ₃	9,08	11,08	14,57	9,09	9,32	11,21	14,77	9,12
Fe ₂ O ₃	1,33	1,91	2,70	0,82	1,37	1,93	2,74	0,82
CaO	0,05	0,01	0,01	—	0,05	0,01	0,01	—
MgO	0,63	0,68	1,17	0,85	0,65	0,69	1,19	0,85
K ₂ O	1,90	1,62	1,95	1,67	1,95	1,64	1,98	1,68
Na ₂ O	1,10	0,94	1,05	1,16	1,13	0,95	1,06	1,16
P ₂ O ₅	0,60	0,59	0,55	Sp.	0,62	0,59	0,55	Sp.
SO ₃	0,06	0,06	0,06	—	0,06	0,06	0,06	—
CO ₂	0,06	—	—	—	0,06	—	—	—
Humus	1,82	0,62	0,51	—	—	—	—	—
Hydr. H ₂ O . . .	2,13	1,54	2,06	1,73	2,21	1,57	2,09	1,74
Feuchtigkeit . . .	1,09	1,00	1,38	0,38	—	—	—	—
	100,28	100,43	100,56	100,12	100,00	100,00	100,00	100,00

Salzsäureauszüge.

				Auf Trockensubstanz u. humusfrei berechnet		
	1 %	2 %	3a %	1 %	2 %	3a %
SiO ₂ HCl-lösl. . . .	0,12	0,11	0,11	0,12	0,11	0,11
SiO ₂ karb.-lösl. . . .	(1,02)	(1,20)	(1,37)	(1,05)	(1,22)	(1,39)
TiO ₂	0,12	0,14	0,20	0,12	0,14	0,20
Al ₂ O ₃	2,33	3,77	5,04	2,40	3,82	5,11
Fe ₂ O ₃	1,14	1,41	2,20	1,17	1,43	2,23
CaO	0,05	—	0,01	0,05	—	0,01
MgO	0,27	0,34	0,59	0,28	0,34	0,60
K ₂ O	0,12	0,12	0,22	0,12	0,12	0,22
Na ₂ O	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02
P ₂ O ₅	0,60	0,59	0,55	0,62	0,60	0,56
SO ₃	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
CO ₂	0,06	—	—	0,06	—	—
Humus	1,82	0,62	0,51	—	—	—
Hydr. H ₂ O	2,13	1,54	2,06	2,21	1,57	2,09
Feuchtigkeit	1,09	1,00	1,38	—	—	—
unlös. Rückstand .	90,21	90,70	87,59	92,77	91,80	88,79
	100,14	100,41	100,54	100,00	100,00	100,00

Gesamtanalyse des unlöslichen Rückstandes.

	1 %	2 %	3a %
SiO ₂	87,91	87,36	83,80
TiO ₂	0,40	0,41	0,42
Al ₂ O ₃	7,42	8,01	10,80
Fe ₂ O ₃	0,21	0,55	0,57
MgO	0,41	0,37	0,66
K ₂ O	1,96	1,65	1,97
Na ₂ O	1,19	1,01	1,16
H ₂ O	0,47	0,56	0,60
	99,97	99,92	99,98

Geht man davon aus, daß Probe 3b das Muttergestein der drei Verwitterungsprodukte ist, wie solches auch augenscheinlich der Fall ist, so hat bei dessen Verwitterung eine Abnahme von Kieselsäure, eine Zunahme von Titansäure, Tonerde und Eisenoxyd stattgefunden, Kalk und Kali sind geringfügig vermehrt, Magnesia und Natron geringfügig vermindert worden. Auch das Hydratwasser hat letzten Endes eine Vermehrung erfahren. Bezieht sich diese Feststellung ganz im allgemeinen auf alle drei Verwitterungsstufen, so erkennt man doch, daß

dieser Vorgang nicht einen gleichmäßigen Verlauf ausgehend von 3 b über 3 a zu 2 und 1 genommen hat, sondern, daß sich die Abnahme der Kiesel säure, die Zunahme an TiO_2 , Al_2O_3 und Fe_2O_3 sowie ebenfalls auch eine solche an K_2O und MgO am stärksten in der Verwitterungsstufe 3 a vollzogen hat, während in Stufe 2 ein Abklingen dieser Geschehnisse zu beobachten ist und dementsprechend der Umwandlungsprozeß gewissermaßen einen umgekehrten Weg eingeschlagen hat. Das ist aber in Wirklichkeit nicht der Fall, sondern es macht sich im vorliegenden Profil der später nach der Verwitterung eingesetzte und dann weiter verlaufene Bodenbildungsprozeß einer Horizontausbildung bemerkbar, insofern als 3 a als der Anreicherungshorizont oder Illuvialhorizont anzusehen ist, was eine relative Verminderung des Kiesel säuregehaltes als des von diesem Vorgang am wenigsten in Mitleidenschaft gezogenen Mineralanteils zur Folge gehabt hat. Alle sonstigen Bestandteile haben eine mehr oder weniger starke Abwanderung von 1 aus erlitten. Die Zusammensetzung der Salzsäureauszüge spricht desgleichen, vielleicht noch viel deutlicher als die Bauschanalysen, hierfür, und auch die Analysen der in Salzsäure unlöslichen Rückstände lassen denselben Schluß zu. Es handelt sich somit in vorliegendem Profil um ein typisches Waldbodenprofil, ausgebildet auf unterem Buntsandstein, jedoch der eigentliche Verwitterungsvorgang ist in nämlicher Richtung verlaufen, wie es die bisher mitgeteilten Untersuchungen dargetan haben.

Für praktische Zwecke ist den vorliegenden Salzsäureauszügen des weiteren zu entnehmen, daß der Waldboden des unteren Buntsandsteins mit weniger Mineralnährstoffen als der landwirtschaftlich genutzte Boden ausgestattet ist, nur mit Phosphorsäure erscheint er gut versorgt.

Südwestlich der Straße nach dem schon einmal bei einem anderen Fundort vorliegender Untersuchungen hervorgehobenen Orte Steinthal eben treten an einer Böschung Schichten des unteren Buntsandsteins zutage, die z. T. stark verwittert sind und deren nördlich gelegenem Vorkommen tertiäre Schichten angelagert sind, die wohl teilweise vormals den Buntsandstein überdeckt haben, jedoch später der Denudation anheimgefallen sind, so daß die Annahme durchaus berechtigt erscheint, in diesem Aufschluß fossile (tertiäre) Verwitterungsprodukte vor sich zu haben¹⁾. Die hier anstehenden Sandsteinschichten stellen in Probe 1 a einen klein- bis mittelkörnigen, blaßrot oder hellrosa gefärbten, noch ziemlich frischen Sandstein dar, der mit einem geschichteten glimmerhaltigen Sandstein (1 b) gleicher

¹⁾ Es sei Herrn Prof. Dr. Schriegl auch an dieser Stelle aufrichtigst für den freundlichen Hinweis des Vorkommens dieses Aufschlusses gedankt.

Färbung durchsetzt ist. Probe 2 liegt gleichfalls in zwei Abarten vor, die sich äußerlich nur als etwas heller gefärbt zeigen, sonst aber etwas stärker zersetzt erscheinen und sich in gleicher Weise voneinander wie Probe 1a und 1b unterscheiden. Diesen Sandsteinen sind Letten-schichten von roter (5) und grauer (6) Farbe und von bröckeliger Be-schaffenheit eingeschaltet. Probe 3 ist ein völlig weißer, gebleichter Sandstein von der Art der Proben 1a und 2a, und Probe 4 ist schließlich ein sehr stark zersetzer, gelblich angefärbter, glimmeriger Sandstein von heller Farbe. Probe 7 ist ein grünlich-grau aus-

A. Sandsteine.

Ursprüngliche Analysenbefunde.

	1a %	1b %	2a %	2b %	3 %	4 %
SiO ₂	77,33	65,38	75,41	72,99	81,38	57,58
TiO ₂	0,21	0,35	0,20	0,21	0,27	0,34
Al ₂ O ₃	9,64	11,75	9,42	10,32	8,92	11,48
Fe ₂ O ₃	2,12	4,64	1,91	2,23	1,81	16,91
Mn ₃ O ₄	0,04	0,08	0,02	0,06	Sp.	st. Sp
CaO	1,23	3,49	2,66	2,62	0,28	0,29
MgO	1,93	3,12	1,60	2,41	0,80	0,84
K ₂ O	2,39	1,79	1,66	2,38	2,57	2,52
Na ₂ O	0,98	0,82	0,76	1,00	0,93	0,58
P ₂ O ₅	0,34	0,27	0,35	0,15	0,25	0,61
SO ₃	0,50	0,43	0,41	0,42	0,37	0,54
Hydr. H ₂ O . . .	3,61	7,36	5,29	5,11	1,89	7,71
Feuchtigkeit . . .	0,46	0,50	0,41	0,50	0,40	0,42
	100,78	99,89	100,10	100,40	99,87	99,82

Auf Trockensubstanz umgerechnete Werte.

	1a %	1b %	2a %	2b %	3 %	4 %
SiO ₂	77,08	65,72	75,64	73,08	81,82	57,93
TiO ₂	0,21	0,35	0,20	0,21	0,27	0,34
Al ₂ O ₃	9,61	11,81	9,45	10,33	8,96	11,55
Fe ₂ O ₃	2,11	4,66	1,92	2,23	1,82	17,01
Mn ₃ O ₄	0,04	0,08	0,02	0,06	Sp.	st. Sp.
CaO	1,23	3,51	2,67	2,62	0,28	0,29
MgO	1,92	3,13	1,60	2,41	0,80	0,85
K ₂ O	2,38	1,80	1,67	2,38	2,58	2,54
Na ₂ O	0,98	0,82	0,76	1,00	0,93	0,58
P ₂ O ₅	0,34	0,27	0,35	0,15	0,25	0,61
SO ₃	0,50	0,43	0,41	0,42	0,37	0,54
Hydr. H ₂ O . . .	3,60	7,40	5,31	5,11	1,90	7,76
	100,00	99,98	100,00	100,00	99,98	100,00

B. Letten und tertiärer Ton.

	Ursprüngliche Befunde			Auf Trockensubstanz umgerechnete Werte		
	5 %	6 %	7 %	5 %	6 %	7 %
SiO ₂	61,63	72,32	57,38	62,44	72,80	58,55
TiO ₂	0,34	0,23	0,34	0,34	0,23	0,34
Al ₂ O ₃	20,33	14,62	21,47	20,60	14,72	21,91
Fe ₂ O ₃	5,97	2,88	5,15	6,05	2,90	5,26
Mn ₃ O ₄	0,05	Sp.	0,02	0,05	Sp.	0,02
CaO	0,78	0,31	0,44	0,79	0,31	0,45
MgO	0,62	0,57	1,59	0,63	0,57	1,62
K ₂ O	3,14	3,40	3,75	3,18	3,42	3,83
Na ₂ O	0,45	0,36	0,32	0,46	0,36	0,32
P ₂ O ₅	0,40	0,33	0,46	0,40	0,33	0,47
SO ₃	0,22	0,47	0,59	0,22	0,47	0,60
Hydr. H ₂ O	4,77	3,85	6,50	4,83	3,88	6,63
Feuchtigkeit . . .	1,66	0,94	2,33	—	—	—
	100,36	100,28	100,34	99,99	99,99	100,00

sehender tertiärer Ton, der als tertiärer Verwitterungsboden des unteren Buntsandsteins, hervorgegangen aus den unterlagernden Sandsteinen und Letten aufzufassen ist. Die Reihenfolge der Proben an der Straße von Süden nach Norden bzw. von unten nach oben, da ihre Lagerung etwas verschoben ist, ist 1, 2, 5, 3, 6, 4 und 7. Die chemische Untersuchung, die sich lediglich auf die Gesamtzusammensetzung der Proben erstreckte, lieferte vorstehende Resultate.

Eine unmittelbare Verwitterungsfolge der einzelnen Sandsteinmaterialien ist auch hier wieder nicht festzustellen, denn es handelt sich ja um ein geologisches, nicht aber um ein Bodenprofil. Zwar könnte auch hier Probe 1 b aus 2 b, Probe 1 a aus 2 a als hervorgegangen betrachtet werden, jedoch würde sich dann der Verwitterungsverlauf der beiden Sandsteinabarten hinsichtlich einiger Bestandteile, insbesondere der Kieselsäure, widersprechen. Probe 3, die von den voraufgehenden durch eine rote Lettenschicht getrennt ist, hat eine Bleichung erfahren, ist aber sonst wohl nicht allzu sehr verändert worden, so daß es sich auch ebensogut um eine ursprünglich nicht gefärbte Sandsteinsschicht handeln kann. Eine graue Lettenlage trennt sie von den Proben 4 und 7, die nun aber eine sehr stark veränderte Zusammensetzung aufweisen, so daß in der Tat die Möglichkeit einer fossilen Verwitterung für sie vorliegt. Allerdings werden wir hierauf zurückzukommen haben, da der vorliegende Aufschluß nur in Verbindung mit den noch zu besprechenden, weiteren Aufschlüssen seine Deutung erfahren kann, denn andererseits ist auch keineswegs zu erkennen,

daß die Lettenprobe 5 und der zur Tertiärzeit als gebildet angesprochene Buntsandsteinverwitterungsboden chemisch eine recht nahe Beziehung aufweisen.

Unmittelbar an der Straße von Nordhausen nach Stolberg liegt die Ziegelei Döring bei Nordhausen. Hier fand sich ein einwandfreier Aufschluß des fossil verwitterten unteren Buntsandsteins¹⁾. Der Ziegelei Döring gehören drei Gruben an. Die erste, direkt an der Straße gelegene, augenblicklich nicht in Betrieb stehende Grube läßt unter einer Lößlehmbedeckung von mehreren Metern Mächtigkeit Schotter mit Kieselschiefer erkennen. In der Tiefe stehen Sande und umgelagerte Verwitterungstone des unteren Buntsandsteins an, dagegen ist dieser selbst nicht angeschnitten. Die zweite Grube, die der Ziegelei angrenzt, zeigt gleichfalls unter diluvialer Lößlehmbedeckung umgelagerte fossile Verwitterungsprodukte und darunter auch den fossil verwitterten, anstehenden unteren Buntsandstein. In der dritten, etwas weiter entfernt liegenden Grube handelt es sich um die nämlichen Verhältnisse, nur ist hier eine viel größere Anzahl von einzelnen verwitterten Sandstein- und Tonstufen des unteren Buntsandsteins noch unterscheidbar, so daß die Probenahme aus dieser Grube erfolgte, wenn auch nicht sämtliche, dort vorhandene Stufen zur Untersuchung herangezogen wurden. Ganz besonderes Interesse beanspruchen aber von allen in den beiden letzten Gruben auftretenden Verwitterungsgebilden die graugelb bis gelb und rotgelb gefärbten, tonig sandigen Zersetzungspartikel mit eingelagerten Eisenkonkretionen und Eisengeoden von kugelförmiger Ausbildung, die bis zu einer Größe von 1 m Durchmesser anwachsen können. Diese Schichten von z. T. sehr ansehnlicher Mächtigkeit, nämlich etwa bis zu 4 m, sind wohl von allen hier auftretenden Verwitterungsprodukten des unteren Buntsandsteins als die zur Tertiärzeit am stärksten umgewandelten anzusehen.

Aus der dritten Grube wurden nachstehende Proben entnommen und analysiert, und zwar aus den oberen Schichten, da nicht alle Proben herangezogen werden konnten:

Probe 9 Grauer, glimmerreicher, geschichteter Sandstein, z. T. disjunkte Parallelstruktur aufweisend, sehr stark zerstört und dünne, grau gefärbte Tonlagen enthaltend.

9a Der Sandstein ohne Tonlagen,

9b die Tonlagen für sich.

8 Dichter, lichtrosa gefärbter, geschichteter, fast glimmerfreier, gebleichter, fester Sandstein, nur auf einzelnen Schichtflächen Anhäufung von Glimmer zeigend.

¹⁾ Für den Nachweis und die Kenntnis desselben sei abermals Herrn Prof. Dr. Schriek bestens gedankt.

Verwitterungsstufen aus den oberen Schichten.

Gesamtanalysen.

					Auf Trockensubstanz berechnet			
	9a %	9b %	8 %	7 %	9a %	9b %	8 %	7 %
SiO ₂	67,92	56,60	78,70	41,30	68,87	57,45	79,29	42,06
TiO ₂	0,55	0,88	0,21	0,56	0,56	0,89	0,21	0,57
Al ₂ O ₃	13,67	19,76	9,94	9,94	13,86	20,06	10,01	10,12
Fe ₂ O ₃	3,75	4,82	1,39	28,24	3,80	4,89	1,40	28,76
Mn ₃ O ₄	—	—	—	0,34	—	—	—	0,35
CaO	0,62	0,80	0,41	1,84	0,63	0,81	0,41	1,87
MgO	3,30	4,01	1,42	3,22	3,35	4,07	1,43	3,28
K ₂ O	3,09	3,93	2,63	1,95	3,13	3,99	2,65	1,99
Na ₂ O	0,88	0,23	1,56	0,25	0,89	0,23	1,57	0,25
P ₂ O ₅	0,80	0,91	0,86	0,86	0,81	0,92	0,87	0,88
SO ₃	—	—	0,04	—	—	—	0,04	—
CO ₂	—	—	—	1,87	—	—	—	1,90
Hydr. H ₂ O . . .	4,04	6,58	2,10	7,82	4,10	6,69	2,12	7,97
Feuchtigkeit . . .	1,77	1,85	0,75	2,12	—	—	—	—
	100,39	100,37	100,01	100,31	100,00	100,00	100,00	100,00

Probe Nr. 7 umgerechnet unter Berücksichtigung des vermutlichen Gehaltes an CaCO₃ und MgCO₃.

TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mn ₃ O ₄	CaCO ₃	MgCO ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	H ₂ O	Summe
0,57	10,12	28,76	0,35	3,34	0,82	2,89	1,99	0,25	0,88	7,97	100,00%

Probe 7 Gelber, an manchen Partien rötlich geförbter, vollständig aufbereiteter Sandstein, dessen Schichtung z.T. wohl noch zu erkennen ist und welcher auch noch einige Glimmerblättchen aufweist. Er ist ein Zersetzungprodukt vom Sandstein in fester bankiger Verbindung mit eingeschlossenen konkretionären Gebilden von äußerlich gelber Farbe wie das Umwandlungsprodukt des Sandsteins, dagegen im Innern rötlicher werdend. Auch Verdichtungen zu Schwarten sind vorhanden. Alles deutet auf starke Umwandlung hin. Nur die gelbe Sandsteinumwandlungsmasse wurde hiervon analysiert.

Aus den unteren Schichten:

Probe 1 Ein rotes, toniges, dichtes Umwandlungsgebilde mit richtungslos eingestreuten, sehr kleinen weißen Glimmerblättchen. Es

scheint, daß es sich um ein Mischprodukt der Umwandlung von Sandstein- und Tonpartien in bankig plattenförmiger Absonderung, fest und anstehend ausgebildet, handelt. Auf den Absonderungsflächen sind Ausscheidungen von Mangan vorhanden.

- 2 Gelb gefärbte Geodenschicht von der Art der Probe 7, jedoch in der Färbung etwas intensiver (gelb mit rötlichem Anlauf). Die Geodenbildung ist die gleiche, schwarze Mangan-ausscheidungen sind reichlicher.
- 3 Umgewandeltes Zersetzungprodukt von roter Farbe, zur Hauptsache tonig, nur z. T. sandsteinartig, auch geschichtet, ähnlich der Probe 1.
- 4 Gebleichter, feinkörniger Sandstein, zersetzt mit Löchern. Auf Schichtflächen tonig glimmerhaltige Einschlüsse von rötlicher und grauer Farbe. Er ist kaum noch als ein ursprüngliches Sandsteingebilde anzusehen und stark karbonathaltig.
- 5 Zersetzer, dunkelroter, stark glimmerführender, geschichteter Sandstein mit dünnen, tonigen Zwischenlagen.
- 6 Gebleichter, feinkörniger, geschichteter Sandstein von der Art der Probe 8.

Es sei nochmals hervorgehoben, daß sämtliche Proben, ganz gleichgültig, ob sie den oberen oder unteren Schichten entstammen, auf eine sehr starke Umwandlung hinweisen.

Verwitterungsstufen aus den unteren Schichten. Gesamtanalysen.

	1 %	2 %	3 %	4 %	5 %	6 %
SiO ₂	57,00	47,13	58,01	70,92	66,67	78,77
TiO ₃	0,73	0,56	0,92	0,23	0,61	0,18
Al ₂ O ₃	14,43	11,61	16,32	9,77	14,43	9,08
Fe ₂ O ₃	5,22	15,80	6,79	1,35	4,41	1,25
Mn ₃ O ₄	0,17	Sp.	0,17	—	—	—
CaO	3,33	3,90	1,54	3,53	0,78	1,30
MgO	4,53	4,85	3,97	3,23	3,61	1,93
K ₂ O	3,18	2,97	3,33	2,50	2,91	2,13
Na ₂ O	0,46	0,29	0,38	1,43	1,22	1,71
P ₂ O ₅	0,65	0,83	0,67	0,30	0,25	0,25
CO ₂	4,43	5,22	1,39	4,72	1,12	1,74
Hydr. H ₂ O	4,41	4,74	5,11	1,65	3,18	1,30
Feuchtigkeit	1,59	1,98	1,63	0,56	1,08	0,44
	100,13	99,88	100,23	100,19	100,27	100,08

Auf Trockensubstanz umgerechnet.

	I %	2 %	3 %	4 %	5 %	6 %
SiO ₂	57,83	48,14	58,84	71,18	67,20	79,06
TiO ₂	0,74	0,57	0,93	0,23	0,62	0,18
Al ₂ O ₃	14,64	11,86	16,55	9,81	14,54	9,11
Fe ₂ O ₃	5,30	16,14	6,89	1,36	4,45	1,25
Mn ₂ O ₄	0,17	Sp.	0,17	—	—	—
CaO	3,38	3,98	1,56	3,54	0,79	1,30
MgO	4,60	4,95	4,03	3,24	3,64	1,94
K ₂ O	3,23	3,03	3,38	2,51	2,93	2,14
Na ₂ O	0,47	0,30	0,38	1,44	1,23	1,72
P ₂ O ₅	0,66	0,85	0,68	0,30	0,25	0,25
CO ₂	4,50	5,32	1,41	4,74	1,13	1,75
Hydr. H ₂ O	4,48	4,86	5,18	1,65	3,22	1,30
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Umgerechnet unter Berücksichtigung des vermutlichen Gehaltes an CaCO₃ und MgCO₃.

	I %	2 %	3 %	4 %	5 %	6 %
SiO ₂	57,83	48,14	58,84	71,18	67,20	79,06
TiO ₂	0,74	0,57	0,93	0,23	0,62	0,18
Al ₂ O ₃	14,64	11,86	16,55	9,81	14,54	9,11
Fe ₂ O ₃	5,30	16,14	6,89	1,36	4,45	1,25
Mn ₂ O ₄	0,17	Sp.	0,17	—	—	—
CaCO ₃	6,03	7,11	2,79	6,32	1,41	2,32
MgCO ₃	3,55	2,20	0,35	3,76	0,98	1,40
MgO	2,90	2,94	3,86	1,44	3,17	1,27
K ₂ O	3,23	3,03	3,38	2,51	2,93	2,14
Na ₂ O	0,47	0,30	0,38	1,44	1,23	1,72
P ₂ O ₅	0,66	0,85	0,68	0,30	0,25	0,25
Hydr. H ₂ O	4,48	4,86	5,18	1,65	3,22	1,30
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Die konkretionären Gebilde bzw. Eisensteingeoden wurden nur aus der zweiten Grube analysiert, wo sie sich am größten und schönsten ausgebildet fanden. Sie wurden in sechs Teile zerlegt, die sich schalenförmig um den Kern I lagern. Die gelbe sandige Lehmschicht (7) wurde auch hier analysiert.

Probe I Kern der Geode. Er besteht aus einer grauen Erzausscheidung, die stellenweise auf der durch Zerschlagen des Kerns hervorgerufenen Spaltfläche von weißen, strahlen-

förmig ausgebildeten Kristallausscheidungen von Baryt durchzogen ist¹⁾.

- Probe 2 Blutrote, weicherdige Schale des Kerns.
- 3 Stark rote bis schwarze, feste und harte Erzzone oder Schale gleichfalls mit feinen, weißen, kristallinischen Ausscheidungen im dichten Erz.
- 4 Ähnlich ausgebildete Zone wie 3, aber etwas stärker rot gefärbt und etwas weniger hart. Auch hier die nämlichen weißen Kristallausscheidungen von Baryt vorhanden.
- 5 Noch stärker gerötete, aber eine nur verhältnismäßig dünne Schale bildende Erzzone mit eigentlich geformter, wellenförmig, wulstig ausgebildeter Oberfläche.
- 6 Äußerste Schale innen noch rot gefärbt, nach außen über braun gelb werdend. Alle Farbtöne gehen allmählich ineinander über.
- 7 Graugelb gefärbte, sandige Lehmschicht, das Verwitterungsprodukt des unteren Buntsandsteins, analoge Bildung der Probe 7 und 2 der oberen und unteren Schichten in der dritten Grube.

Die Gesamtanalysen dieser Proben ergaben nachstehende Werte:

	1 %	2 %	3 %	4 %	5 %	6 %	7 %
SiO ₂	5,61	12,61	7,35	8,72	8,75	16,00	49,34
TiO ₂	0,13	0,21	0,18	0,19	0,18	0,24	0,37
Al ₂ O ₃	1,19	2,75	1,38	0,79	1,07	2,22	12,90
FeCO ₃	88,57	—	—	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃	0,59	74,10	77,00	76,80	75,97	64,85	20,31
Mn ₃ O ₄	0,57	0,23	0,89	0,89	0,78	0,94	0,30
CaO	0,72	0,80	0,76	0,65	0,72	0,92	1,08
MgO	0,67	0,64	0,91	0,69	0,77	1,03	2,47
K ₂ O	0,39	0,65	0,63	0,64	0,71	1,27	2,68
Na ₂ O	0,01	0,12	0,10	0,10	0,10	0,16	0,31
P ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—	0,99
SO ₃	0,36	—	—	—	—	0,13	0,43
CO ₂	—	—	—	—	—	0,82	0,79
Hydr. H ₂ O . . .	0,93	5,60	7,76	7,33	6,79	8,72	6,39
Feuchtigkeit. . .	0,58	2,90	3,36	3,25	3,90	3,19	1,90
	100,32	100,61	100,32	100,05	99,74	100,49	100,26

¹⁾ Es sei Herrn Dr. Schumann für die freundlichst vorgenommene mikroskopische Identifizierung dieses Minerals gedankt.

Auf Trockensubstanz umgerechnet.

	1 %	2 %	3 %	4 %	5 %	6 %	7 %
SiO ₂	5,63	12,90	7,58	9,01	9,13	16,44	50,16
TiO ₂	0,13	0,22	0,19	0,20	0,19	0,25	0,38
Al ₂ O ₃	1,19	2,81	1,42	0,81	1,12	2,28	13,11
FeCO ₃	88,81	—	—	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃	0,59	75,83	79,42	79,35	79,27	66,65	20,64
Mn ₃ O ₄	0,57	0,24	0,92	0,92	0,81	0,97	0,31
CaO	0,72	0,82	0,78	0,67	0,75	0,95	1,10
MgO	0,67	0,66	0,94	0,71	0,80	1,06	2,51
K ₂ O	0,39	0,67	0,65	0,66	0,74	1,31	2,72
Na ₂ O	0,01	0,12	0,10	0,10	0,10	0,16	0,32
P ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—	1,01
SO ₃	0,36	—	—	—	—	0,13	0,44
CO ₂	—	—	—	—	—	0,84	0,80
Hydr. H ₂ O . . .	0,93	5,73	8,00	7,57	7,09	8,96	6,50
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

In Hinblick auf die Analysenbefunde der aus den oberen Schichten der dritten Grube entnommenen Proben läßt sich deutlich eine recht abweichende Zusammensetzung der Probe 7 von den Sandstein- und Tonproben 9a, 9b und 8 erkennen. Zwar sind die letzteren auch stark der Aufbereitung unterworfen gewesen, wie schon der Augenschein lehrt, aber der chemische Eingriff tritt doch nicht so stark in Erscheinung, wenn man z. B. einen Vergleich der Probe 8 mit dem noch ziemlich frischen Sandstein Nr. 4 (S. 137) von Bendeleben zieht, oder andererseits 9b der Ton-Lettenprobe Nr. 3 des Aufschlusses unterhalb von Fahrenbach (S. 146) gegenüber stellt, wenngleich in einzelnen Bestandteilen auch wohl eine erhebliche Abweichung auffällt. Jedoch man darf nicht vergessen, daß bei einer Umwandlung von Sandsteinen und Tonen an sich chemisch überhaupt keine allzu großen Veränderungen in der Zusammensetzung zu erwarten sind, da ja beide Gesteine bekanntermaßen schon selber als die letzten Aufbereitungsprodukte der Gesteinssubstanz zu gelten haben. Nur in den in ihnen enthaltenen Silikatmineralanteilen kann eine unter verschiedenen Verhältnissen erfolgte Umwandlung zum Ausdruck kommen. Derartige Anteile sind aber in den Sandsteinen wie auch Letten des Buntsandsteins doch nur, mit Ausnahme der Glimmer, seltene Gäste. Wenn daher Probe 7 in ihrer Zusammensetzung so erheblich abweicht, so zeigt sie daher am besten an, wie beträchtlich der Einfluß der Verwitterung, der sie zustande gebracht hat, gewesen sein muß, um ein Produkt zu erzeugen, das mit einem Sandstein und auch mit einem Letten oder Ton nur so wenig Ähnlichkeit noch hat und außerdem einen reichen Karbonatgehalt aufweist.

Hinsichtlich der Probenserie aus den unteren Schichten der gleichen Grube nimmt Probe 2 die gleiche Stellung gegenüber den anderen ein. Sie ist auch die analoge Bildung zu Probe 7 der oberen Schichten und ebenso auch, was sogleich vorweggenommen sein mag, der Probe 7 aus der zweiten Grube, wenngleich sie auch nicht einen so hohen Karbonatgehalt denn die beiden anderen aufzuzeigen hat. Der Karbonatgehalt der Proben aus den unteren Schichten erweist sich ganz allgemein im Gegensatz zu den der oberen Schichten als durchaus hoch, was, falls nicht die Ausgangsmaterialien schon an sich mit einem solchen ausgestattet gewesen sein sollten, auf eine Fortfuhr des Karbonatgehaltes aus den oberen Schichten schließen läßt. Im übrigen lassen aber auch diese Proben, wie schon betont, makroskopisch eine starke Umwandlung erkennen, insbesondere erscheinen Probe 1 und 3 als Mischprodukte von Sandstein- und Lettenmaterial und die Sandsteinabkömmlinge 4 und 5 als stark angegriffene Restprodukte, wenn auch solches wieder in der Analyse nicht besonders vor Augen tritt. Die am meisten angegriffenen Umwandlungsprodukte aller Materialien des unteren Buntsandsteins dürften aber zweifellos die die Geoden und Konkretionen führenden gelben Schichten sein, indem sich hier, wie ihre Einschlüsse konkretionärer Natur verraten, die Einflüsse der chemischen Verwitterung besonders geltend gemacht haben, ohne daß es auf Grund des beigebrachten Analysenmaterials möglich ist, zu erfahren, welche Ausgangsmaterialien dafür insbesondere in Frage kommen, noch in Mitleidenschaft gezogen worden sind. Auch müssen sich die Vorgänge zu ihrer Ausbildung mehrfach wiederholt haben, da die Geodenschichten, wie es das Profil der dritten Grube darstellt, in verschiedenen Horizonten, übereinander auftreten. Jedoch hat jedenfalls in der zweiten Grube die stärkste Anhäufung dieser Verwitterungsprodukte stattgefunden.

Vergegenwärtigt man sich nochmals durch Gegenüberstellung der Analysenbefunde der drei Geodenschichten deren Zusammensetzung, wie sie nachstehende Übersicht wiedergibt, so zeigt sich gegenüber dem als Ausgangsmaterial in Betracht zu ziehenden Gesteinsmaterial des unteren Buntsandsteins eine ganz erhebliche Abnahme der Kieselsäure, eine geringe Zunahme der Tonerde und eine außerordentliche Erhöhung des Eisengehaltes, ferner eine Vermehrung des Gehaltes an CaCO_3 und MgCO_3 bzw. Überführung von CaO und z. T. auch von MgO in Karbonat. Magnesia hat wohl eher etwas zugenommen, sicherlich aber nicht abgenommen und ein ähnliches Verhalten gilt für das Kali, wenn nicht auf ein Gleichbleiben zu schließen ist. Der Phosphorsäuregehalt ist gewachsen, das Natron hat dagegen abgenommen.

	7 aus Grube 3 der oberen Schichten	2 aus Grube 3 der unteren Schichten	7 aus Grube 2
SiO ₂	42,06	48,14	50,16
TiO ₂	0,57	0,57	0,38
Al ₂ O ₃	10,12	11,86	13,11
Fe ₂ O ₃	28,76	16,14	20,64
Mn ₃ O ₄	0,35	Sp.	0,31
CaCO ₃	3,34	7,11	1,82
MgCO ₃	0,82	4,20	—
MgO	2,89	2,94	2,51
K ₂ O	1,99	3,03	2,72
Na ₂ O	0,25	0,30	0,32
P ₂ O ₅	0,88	0,85	1,01
SO ₃	—	—	0,44
Hydr. H ₃ O	7,97	4,86	6,50
	100,00	100,00	99,92

D. h. aber, es hat sich ein Verwitterungsvorgang abgespielt, der nur mit einem solchen der feucht-warmen Klimate der Jetzzeit zu vergleichen ist, wobei allerdings die Erhöhung der Tonerde zu gering erfolgte und Erdalkalien und Alkalien zu geringfügig in Mitleidenschaft gezogen wurden. Eine reichliche Zufuhr von Eisen scheint durchaus gewährleistet, denn, wie schon makroskopisch festgestellt ist, sind die meisten über- und unterlagernden Buntsandsteinschichten mehr oder weniger stark gebleicht worden und können daher das Eisen gestellt haben. Auch der reiche Karbonatgehalt läßt sich in ähnlicher Richtung deuten oder verwerten. Die Zufuhr des Eisens ist aber in der Tat noch eine viel größere gewesen als aus der stofflichen Zusammensetzung der gelben Verwitterungsschichten hervorgeht, denn hierfür spricht schon allein die Anwesenheit der konkretionären Gebilde in denselben und deren stofflicher Aufbau. In ihnen hat sich das zugeführte Eisen konzentriert, denn es handelt sich um Eisenspat- oder Sideritausscheidungen, die späterhin in hämatitisches Eisenerz umgewandelt worden sind. Die Zuführung des Eisens dürfte in Form von Ferrobikarbonat erfolgt sein, das sich an geeigneten Stellen ablagerte, jedoch ist anzunehmen, daß zur Zeit der anfänglichen Ausscheidung und Bildung der Geodenmasse in der gelben Schicht noch kein Kalkkarbonatgehalt vorhanden war, da sich dann kein Siderit, sondern von Anfang an Roteisenerz ausgeschieden haben würde, jedoch der Kern der Geoden besteht aus Siderit. Die Umwandlung des Siderits in Roteisenerz scheint überhaupt erst ein Vorgang späterer Zeit gewesen zu sein, nämlich als genügend Sauerstoff vorhanden war, um ihn zu ermöglichen. Auch dürfte die gelbliche Färbung der die Geoden beher-

bergenden Schichten nicht ihre ursprüngliche sein, denn, wie schon erwähnt wurde, sind rötliche Anflüge überall im Material der gelben Schichten erkennbar. Sie dürften die Reste der ehemaligen Rottfärbung dieser Schichten wiedergeben. Die Gelbfärbung derselben und die Umwandlung der Sideritknollen in Eisenerzknollen scheint daher zu gleicher, aber erst viel späterer Zeit als zur Zeit der ursprünglichen Ausscheidung erfolgt zu sein. Mehr an dieser Stelle hierüber auszusagen, erscheint jedoch kaum am Platze, da es sich hier nicht um ein Problem bodenkundlicher Art handelt. Eines darf jedoch nicht ganz unterdrückt werden, was allerdings nicht gerade sehr für die Auffassung der Geodenschichten als reine regionale Verwitterungsbildungen der Vorzeit spricht, nämlich der Umstand, daß dieselben mehrfach in Überlagerung zwischen den verwitterten Buntsandsteinschichten angetroffen werden, falls es sich nicht an Ort und Stelle um ein Gebiet tektonischer Verwerfungen handelt. Sollte letzteres aber nicht zutreffen, so könnte eine Erklärung der Bildungsweise dieser Umwandlungsprodukte des unteren Buntsandsteins wohl nur in hydrothermalen Vorgängen gefunden werden.

Des weiteren wurde die fossile Verwitterung des unteren Buntsandsteins in der Umgebung von Eisleben und Mansfeld verfolgt. Die dortigen Aufschlüsse liegen auf der Hochfläche, die sich von Mansfeld bis an die Saale nordwestlich von Halle erstreckt, und zwar wurden diejenigen in dem östlichen, höher gelegenen Teil besucht, wo die Bedeckung durch marines Tertiär fehlt und das Diluvium nur schwach ausgebildet ist. Ein typisches Profil wurde in der nördlichen Ziegeleigrube im Dorfe Bennstedt gefunden. In der südlichen Grube desselben Dorfes sowie in der Ziegelei an der Straße auf der Höhe etwa 1 km südlich von Eisleben liegen ganz ähnliche Verhältnisse vor, doch ist die erstere Grube größtenteils eroffen und in der zuletzt genannten waren zur Zeit der Besichtigung durch das Frühjahrstauwetter große Rutschungen erfolgt, die das klare Bild etwas trübten. Es wurden daher von dem letzteren Orte nur zwei Proben genommen, die zweifellos dem noch anstehenden, verwitterten Buntsandstein entstammen. Es handelt sich in diesen einmal um einen stark verwitterten, z. T. gebleichten tonigen Sandstein, andermal um einen solchen von sandigerer Beschaffenheit und gleichfalls z. T. gebleicht, sie bilden die liegenden Schichten besagter Lokalität. Ihre chemische Untersuchung ergab die nachstehend wiedergegebenen Resultate (s. S. 163).

In der soeben erwähnten Ziegelei Bennstedt wurde am Nordrand derselben das folgende, typisch ausgebildete Profil aufgenommen: Zu oberst schwarzerdiger, krümeliger, kalkhaltiger Boden, der allmählich in diluvialen Lößlehm übergeht. Darunter scharf abgesetzt weiße und rote Schwemmtone des Tertiärs mit Quarzkieseln und zerstreutem

Gesamtanalysen.

			Auf Trockensubstanz berechnet	
	I	2	I	2
	Verw. toniger Sandstein %	Verw. sandiger Sandstein %	Verw. toniger Sandstein %	Verw. sandiger Sandstein %
SiO ₂	58,95	61,06	60,57	62,49
TiO ₂	0,64	0,66	0,66	0,68
Al ₂ O ₃	17,59	16,78	18,08	17,18
Fe ₂ O ₃	6,34	5,37	6,51	5,50
Mn ₃ O ₄	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.
CaCO ₃	0,50	0,64	0,52	0,66
CaO	0,59	0,35	0,60	0,36
MgO	1,81	1,57	1,86	1,61
K ₂ O	3,11	3,78	3,20	3,87
Na ₂ O	0,20	0,23	0,21	0,23
P ₂ O ₅	1,10	1,20	1,13	1,23
SO ₃	1,49	0,88	1,53	0,90
Hydr. H ₂ O	4,99	5,17	5,13	5,29
Feuchtigkeit	2,98	2,73	—	—
	100,29	100,42	100,00	100,00

Braunkohlenquarzit. In allmählichem Übergang folgen darunter noch deutlich geschichtete sandige, glimmerige und tonige Partien des unteren Buntsandsteins, in den oberen Teilen von gelber, weißer und roter Farbe, weiter nach unten grau und braun werdend. Von diesen Profilstufen wurden nur die tertiären Überdeckungstone und die Verwitterungsgebilde des unteren Buntsandsteins untersucht.

Probe 1 Vollständig zersetzer, zu Bruchstücken und z. T. zu erdiger Masse übergegangener Sandsteingrus. Die Bruchstücke lassen noch Schichtung erkennen, sie sind z. T. nur noch mattröthlich gefärbt, z. T. auch mehr oder weniger gebleicht und gehören einem ursprünglich tonigen und glimmerigen unteren Buntsandstein an.

2 Zersetzer, zu einem tonigen Verwitterungsprodukt übergegangener, roter, toniger Sandstein mit richtungslos verstreuten kleinen Glimmerblättchen.

3 Schön geschichteter, z. T. auf den Schichtflächen mit Glimmer überzogener, kleinkörniger, weicher und gelblicher Sandstein, der nur noch stellenweise lichtrosa gefärbte Partien erkennen lässt. Auch tonige, gebleichte Zwischenlagen sind in ihm stellenweise vorhanden.

4 Grau gefärbter Tertiärton der Deckschichten.

5 Rot gefärbter Ton der Deckschichten.

Gesamtanalysen.

	1 %	2 %	3 %	4 %	5 %
SiO ₂	63,90	61,81	78,62	60,65	61,19
TiO ₂	0,65	0,73	0,25	0,79	0,75
Al ₂ O ₃	19,79	20,43	11,31	24,35	20,64
Fe ₂ O ₃	2,06	1,84	1,84	0,90	4,35
Mn ₃ O ₄	Sp.	Sp.	—	Sp.	Sp.
CaO	0,41	0,51	0,27	0,35	0,42
MgO	2,56	2,41	0,82	1,19	0,63
K ₂ O	1,90	3,15	1,28	2,11	1,72
Na ₂ O	0,18	0,19	0,11	0,17	0,22
P ₂ O ₅	0,96	1,34	Sp.	0,96	1,03
SO ₃	0,28	0,27	0,40	0,29	0,38
Hydr. H ₂ O . . .	5,12	5,05	4,39	6,81	7,53
Feuchtigkeit . . .	2,52	2,82	0,95	1,88	1,46
	100,33	100,55	100,24	100,45	100,32

Umgerechnet auf Trockensubstanz.

	1 %	2 %	3 %	4 %	5 %
SiO ₂	65,33	63,25	79,19	61,53	61,89
TiO ₂	0,66	0,75	0,25	0,80	0,76
Al ₂ O ₃	20,23	20,90	11,39	24,71	20,88
Fe ₂ O ₃	2,11	1,88	1,85	0,91	4,40
Mn ₃ O ₄	Sp.	Sp.	—	Sp.	Sp.
CaO	0,42	0,52	0,27	0,36	0,43
MgO	2,62	2,47	0,83	1,21	0,64
K ₂ O	1,94	3,22	1,29	2,14	1,74
Na ₂ O	0,18	0,19	0,11	0,17	0,22
P ₂ O ₅	0,98	1,37	Sp.	0,97	1,04
SO ₃	0,29	0,28	0,40	0,29	0,38
Hydr. H ₂ O . . .	5,24	5,17	4,42	6,91	7,62
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Was die beiden vertonten Sandsteine aus der Ziegelei südlich von Eisleben anbetrifft, so zeigen die chemischen Befunde nicht nur ihre große Ähnlichkeit in der Zusammensetzung an, sondern es geht auch aus ihnen hervor, daß sie eine erhebliche Umwandlung erfahren haben, und zwar in der Richtung einer beachtenswerten Verminderung der Kieselsäure und beträchtlicher Vermehrung der Tonerde unter Voraussetzung dessen, daß ihr Ausgangsmaterial ein normaler Sandstein des unteren Buntsandsteins war, was aber wohl nach dem makroskopischen Gesteinsbefund geschlossen werden dürfte. Der Eisengehalt ist zu-

gleich als erheblich vermehrt zu erkennen, wogegen der Gehalt an Magnesia und Kali wohl nur eine geringe Veränderung erfahren und Kalk wie Natron eine Verminderung erlitten haben. Phosphor- und Schwefelsäure erscheinen ebenfalls stark erhöht.

Der Aufschluß von Bennstedt in der Umgebung von Mansfeld, der auf Grund der geologischen Profilverhältnisse mit Sicherheit auf die zur Tertiärzeit erfolgte Verwitterung des unteren Buntsandsteins schließen läßt, weist hinsichtlich seiner drei Sandsteinumwandlungsprodukte ebenfalls auf eine erhöhte Verminderung des Kieselsäuregehaltes, jedoch z. T. noch stärkere Vermehrung der Tonerde hin. Der Gehalt an Eisen ist zwar hier nur gering, dagegen dürften, wenigstens z. T., Magnesia und Kali eine Einbuße erlitten haben und Kalk sowie Natron wie üblich stark vermindert sein. Der Phosphorsäuregehalt ist auch hier ein ziemlich hoher, dagegen gilt dieses weit weniger von dem der Schwefelsäure. Wenn sodann im großen und ganzen keine allzu großen Verschiedenheiten in der Zusammensetzung dieser Buntsandsteinverwitterungsprodukte und der tertiären tonigen Deckschichten bestehen, so findet dieses leicht seine Erklärung in dem Umstande, daß letztere letzten Endes doch als nichts anderes als Umlagerungs- oder Umschwemmungsprodukte der ersten zur Tertiärzeit anzusehen sind.

Nach der voraufgegangenen Beschreibung und Besprechung der einzelnen Verwitterungsaufschlüsse sowohl rezenter als fossiler Natur unter Erörterung der chemischen Zusammensetzung der einzelnen Proben in Hinblick auf den Verlauf ihres Verwitterungsvorganges erwächst nunmehr die weitere und zugleich schwierigere Aufgabe, sämtliches Tatsachenmaterial zusammenfassend zu behandeln, um aus demselben die für die rezente sowie fossile Verwitterung gewonnene Erkenntnis zu einem gemeinsamen Bilde zu vereinigen und auf Grund desselben möglicherweise eine Fixierung des Vollzuges der fossilen gegenüber der rezenten Verwitterung des unteren Buntsandsteins herbeizuführen.

Zu diesem Zwecke sei zuvörderst auf den rezenten Verwitterungsvorgang eingegangen, wie er sich nach den vorliegenden, mit aller Wahrscheinlichkeit für eine rezente Bildungsweise sprechenden, Ermittlungen abgespielt hat. Wie schon aus den voraufgegangenen Erörterungen hervorgeht, hat sich der Verlauf der rezenten Verwitterung des unteren Buntsandsteins nicht in allen Fällen gleichartig vollzogen, so daß unter Berücksichtigung aller Feststellungen vorliegender Untersuchungen und der bereits einleitend hervorgehobenen, aus der Literatur entnommenen Hinweise nur mit einer großen Vorsicht geschlossen werden kann, daß die Kieselsäure wohl durchgehend eine Verringerung erfahren hat, die u. U. recht beträchtlich ausfallen kann, in anderen

Fällen jedoch kaum oder nur gering in Erscheinung tritt. Für die Tonerde ist das gleiche Ergebnis festzustellen, aber im Sinne einer Vermehrung. Eine Zunahme des Eisens ist fast allgemein zu erkennen, sie fällt z. T. recht hoch aus, doch liegt auch ein Fall, wenn auch nur ganz geringer, Verminderung vor. Das Kali hat zunächst zugenommen oder es ist auf ein Gleichbleiben seines Gehaltes zu schließen, ähnlich liegt es mit der Magnesia, wenn auch hier verschiedentlich eine geringe Depression erfolgt ist. Nur hinsichtlich des Kalkes und Natrons herrscht ziemliche Einheitlichkeit, insofern diese beiden Bestandteile wohl ausschließlich abgenommen haben.

Stellt man eine gleiche Betrachtung bezüglich des chemischen Aufbereitungsvorganges der fossil erfolgten Verwitterung, wie sie sich nach den eigenen Untersuchungen ergeben hat, an, so ist auch durch diese Kieselsäure ständig vermindert worden, ja sogar solches wohl zumeist in einem weit größeren Ausmaße geschehen, welcher Ausfall allerdings auch z. T. von der rezenten Verwitterung erreicht wird. Die Tonerde zeigt sich auch hier, jedoch ganz besonders stark vermehrt, wenngleich u. U. die rezente Verwitterung auch ein derartiges Ausmaß erreichen kann und andererseits auch erhebliche Ausnahmen in dieser Richtung bestehen. Beträchtlich stark macht sich auch hier wiederum in manchen Fällen die Eisenvermehrung geltend, und zwar in noch erheblicherem Umfange, während andererseits von einer solchen überhaupt nicht gesprochen werden kann, doch bezieht sich dieses auf stark gebleichte Bildungen. Nur hinsichtlich der Erdalkalien und Alkalien bestehen wohl gewisse Unterschiede, insofern der Gehalt an Kalk zuweilen erhöht erscheint, an Magnesia sich gleich geblieben ist und an Kali eine Verminderung erfährt, während allein das Natron, genau so wie im rezenten Verwitterungsverlauf, ständig eine Abnahme aufweist. Allerdings ergeben sich z. T. diese Folgerungen nur unter Heranziehung des Vergleichs des Endverwitterungsproduktes der fossilen Verwitterung, d. h. des Materials der gelben Geodenschichten, mit den vermutlich in Frage kommenden Ausgangsgesteinen ohne Rücksichtnahme auf die aus letzteren auch durch fossile Verwitterung hervorgegangenen Zwischenprodukte. Man erkennt also, daß wohl Unterschiede in der Aufbereitungsweise des unteren Buntsandsteinmaterials bei der rezenten und fossilen Verwitterung vorhanden sind, sie aber im allgemeinen doch nicht so klar liegen, daß sie dazu berechtigen dürften, aus dem Ausfall der chemischen Analyse auf die Art des Verwitterungsverlaufes unmittelbar schließen zu können. Dieses Ergebnis kann aber kaum überraschen, sondern war bis zu einem gewissen Grade vorauszusehen, da, worauf schon genügend hingewiesen worden ist, das Sandgestein einerseits keine erheblich verschiedenen Möglichkeiten in der chemischen Aufbereitungsweise zuläßt und andererseits auch stets mit

der Mitbeteiligung tonigen Materials als Ausgangsgestein gerechnet werden muß, und zwar letzteres in einem unkontrollierbaren Ausmaße. Es kann sich daher der Verwitterungsverlauf unter abweichenden Klimaeinflüssen letzten Endes nur dem Grade nach als erheblich abweichend erkennen lassen, da ihm durch die petrographische Gesteinsbeschaffenheit der Richtung nach der gleiche Weg vorgezeichnet ist. Dieses ist aber sicherlich als in Erscheinung tretend festzustellen, denn sowohl den makroskopischen Befunden entsprechend als auch dem Grade der stofflichen Zersetzung und Umwandlung nach weisen die fossil verwitterten unteren Buntsandsteinmaterialien zumeist weit tiefere Eingriffe auf.

Während sich jedoch aus den Profilverhältnissen der zu rezentester Zeit der Verwitterung ausgesetzten Gesteinsmaterialien unmittelbar der Zeitpunkt ihrer Entstehung entnehmen läßt, bedarf es hinsichtlich der als fossil angesprochenen Umwandlungsprodukte noch des Nachweises ihrer zeitlichen Bildungsweise. Hinsichtlich des Aufschlusses bei dem Dorfe Bennstedt in der Umgebung von Mansfeld liegen die Verhältnisse einfach, denn die verwitterten unteren Buntsandsteingesteine liegen unter tertiären Tonen, die ihrerseits von Lößlehm und Schwarzerde überlagert werden. Die hier zur Tertiärzeit stattgefundene Verwitterung des unteren Buntsandsteins ist damit einwandfrei festgelegt, und auch für die vertonten Sandsteine in der Umgebung des nicht allzu weit davon entfernt liegenden Eisleben gilt dasselbe, wenngleich auch hier die den unmittelbaren Nachweis erbringenden tertiären Deckschichten infolge der dort stattgefundenen Verrutschungen nicht mehr mit Sicherheit erkannt werden konnten. Wie liegen nun aber die dementsprechenden Verhältnisse für die bei Nordhausen in der Ziegelei Döring aufgefundenen Vorkommnisse?

Bezüglich dessen ist an dieser Stelle nur, ohne darauf näher einzugehen, darauf hinzuweisen, daß auch an anderen Orten Deutschlands überall dort, wo die tertiäre fossile Verwitterung zu beobachten ist, die von ihr betroffenen Gesteinsschichten nicht nur weitgehend gebleicht und vertont sind, sondern von weiß, rot und gelb gefärbten, umgelagerten Tonschichten des Tertiärs überlagert sind, die somit gewissermaßen einen Leithorizont für die Anwesenheit tertiärer, fossiler Verwitterungerscheinungen abgeben. Man vermag sie im Rheinischen Schiefergebirge, im Erzgebirge, im Bayerischen Wald, in Thüringen, im Hessischen Bergland u. dgl. m. nachzuweisen. Überall handelt es sich um den gleichen Vorgang einer Bleichung und Vertonung des Gesteins, der eine Umlagerung und Zusammenschwemmung des davon betroffenen Materials zur Folge gehabt hat, welches in Gestalt der Decktonschichten zur Ablagerung gelangt ist. Diese bunten Tone entsprechen nun durchaus den tertiären Deckschichten des Aufschlusses

bei Bennstedt und werden im Aufschluß von Nordhausen durch die dort vorhandenen weißen, gelben wie auch bräunlich violett gefärbten Sandsteinverwitterungsprodukte vertreten. Hierfür spricht auch eine Mitteilung von E. Schröder¹⁾, insofern als man an einigen Stellen im Bereich der alttertiären Landoberfläche der Umgebung von Mansfeld den unteren Buntsandstein infolge seiner von ihm durchgemachten, tief eingreifenden Verwitterung nicht nur weitgehend gebleicht, entkalkt und vertont antrifft, wie bestätigt werden konnte, sondern daß auch dort der Eisengehalt der Schichten in tieferen Lagen, also genau so wie in den Gruben bei Nordhausen, in großen Brauneisensteingeoden zur Anreicherung gelangt ist, wie solches z. B. in der großen Tongrube am Bahnhof Mansfeld der Fall ist und somit gleicher Weise für regional analoge Verhältnisse spricht. Auch dürfte es des weiteren keinem Zweifel unterliegen, daß die stark zersetzenen unteren Buntsandsteinrelikte des Aufschlusses südwestlich der Straße nach Steinthal eben gleichfalls der fossilen Verwitterung zur Tertiärzeit ihre Entstehung verdanken, wenn auch hier die tertiären Decktonschichten, wohl als Folge stattgefunder Abtragung, nicht mehr zur Beobachtung gelangten, denn sie werden von Tertiärablagerungen unmittelbar begrenzt. Ihr starker Zersetzunggrad und ihre Ähnlichkeit in der chemischen Zusammensetzung mit den analogen Bildungen der übrigen Aufschlüsse der fossilen tertiären Verwitterungen bestätigen desgleichen ihre fossile Natur und Abkunft.

Die vorliegenden Untersuchungen der Verwitterungserscheinungen am unteren Buntsandstein haben somit dargetan:

1. Daß eine fossile von der rezenten Verwitterung desselben im Untersuchungsgebiet zu unterscheiden und zu erkennen ist.
2. Dieser Nachweis kann aber nicht allein auf Grund des Ausfalls des chemischen Verlaufes beider Vorgänge erbracht werden, da vorgezeichnet durch die petrographische Beschaffenheit und stoffliche Natur der Ausgangsmaterialien der Weg der Aufbereitung der gleiche ist, d. h. sich in gleicher Richtung bewegt, nur höchstens dem Grade nach verschieden stark zur Auswirkung gelangt, und zwar in dem Sinne, daß dem fossilen Verwitterungsvorgang ein zumeist weit kräftigeres Angriffs- und Zerlegungsvermögen zukommt.
3. Die Entscheidung, ob eine fossile Verwitterung vorliegt, ist daher nur in Verbindung mit dem Ausfall der chemischen Untersuchung auf Grund der geologischen Aufnahme des Fundortes und der äußerlichen Beschaffenheit der Umwandlungsprodukte zu erbringen.
4. Für die vorliegenden Fälle des Untersuchungsgebietes hat sich auf diese Weise ein tertiäres Alter der fossilen Verwitterung des unteren Buntsandsteins erbringen lassen, und zwar unter Heranziehung ge-

¹⁾ E. Schröder, Erläuterungen zur Geologischen Spezialkarte von Preußen usw. Blatt Mansfeld. Berlin 1934, S. 23.

wisser, allgemein für ganz Deutschland sich als gültig erweisender, stratigraphischer Gesichtspunkte im Vorkommen und Auftreten regional verbreiteter Tertiärrelikte, die gewissermaßen als Leithorizont für das Vorhandensein oder Vorhandengewesensein tertiärer Verwitterungsgebilde zu gelten haben.

5. Die zur Tertiärzeit entstandenen fossilen Verwitterungsprodukte des unteren Buntsandsteins zeichnen sich einerseits durch eine starke Bleichung und Vertonung, eventuell auch Karbonatisierung des Ausgangsmaterials, andererseits durch eine erhebliche Anreicherung von Eisen aus, die so weit führen kann, daß es zur Ausbildung von Eisenkonkretionen in Gestalt von Eisengeoden kommt.

6. Als für landwirtschaftlich-praktische Zwecke von Bedeutung hat sich nebenbei erkennen lassen, daß die Verwitterungsprodukte des unteren Buntsandsteins einen verhältnismäßig hohen Gehalt an Mineralnährstoffen, insbesondere Phosphorsäure und Kali, aufzuweisen haben, der besonders in den landwirtschaftlich genutzten Böden, weniger, jedoch mit Ausnahme der Phosphorsäure, im Waldboden auffällt.

3. Über rezente und fossile Verwitterung des Granits sowie auch Porphyrs im Gebiet des Erzgebirges.

Wie schon bei unseren Untersuchungen über die Granitverwitterung im Gebiet des Harzes angedeutet worden ist, sprachen auch Beobachtungen im Erzgebirge für das Vorhandensein einer fossilen Verwitterung des Granits und ebenso deuteten Hinweise im Schrifttum auf die Möglichkeit ihrer Anwesenheit dortselbst hin¹⁾. Dies veranlaßte uns auf Begehungen im Osterzgebirge und Durchquerungen weiter Gebietsteile des Westerzgebirges, insbesondere des eigentlichen Kammgebirges desselben und auch seiner nördlichen sowie südlichen Abdachungen, dieser Frage nachzugehen, und es gelang uns, auf diese Weise ein größeres Untersuchungsmaterial von Granitverwitterungsprodukten zu gewinnen, die verglichen mit den Produkten der normalen, rezenten Verwitterung dieses Gesteins ein so verschiedenes Aus-

¹⁾ Vgl. u. a. F. Beyschlag, Über die aus der Gleichheit der „Geologischen Position“ sich ergebenden natürlichen Verwandtschaften der Erzlagerstätten. Z. f. pr. Geol. 23, 134 (1915). — B. v. Freyberg, Die tertiären Landoberflächen in Thüringen. Fortschr. d. Geol. u. Pal. H. 6, Berlin 1923, S. 40. — R. Herrmann, Erdgeschichtliche Grundfragen der Oberflächenformung in Mitteldeutschland. Beitr. z. Landeskde Mitteldeutschlands (Festschr. z. 23. D. Geol.-Tag) 1929, S. 75, 102, 103. — M. Richter, Die alttertiäre Verwitterungsrinde im südlichen Oberbergischen. Mitt. d. Niederrh. Geol. Ver. 1922, S. 51. — K. Pietzsch, Verwitterungsscheinungen der Auflagerungsfläche des sächsischen Cenomans. Z. d. Dtsch. Geol. Ges. 1913, Monatsber. S. 598. — K. Keilhack, Lateritische Verwitterungsbildungen auf der präoligozänen vogtländisch-erzgebirgischen Fastebene im Untergrunde usw. Z. d. Dtsch. Geol. Ges. 82, 373 (1930).

sehen und einen so hohen Grad der Aufbereitung aufwiesen, daß es durchaus berechtigt erschien, bei ihrem Zustandekommen einen anderen Vorgang der Zersetzung als den der heutigen Verwitterung anzunehmen. Jedoch, wie die Untersuchungen dieses Materials lehren, liegen die Verhältnisse des Nachweises einer fossilen Verwitterung des erzgebirgischen Granits viel schwieriger als dies im Gebiet des Harzes der Fall war, was insbesondere damit im Zusammenhang steht, daß zumeist jüngere Deckschichten wohl fast ganz auf der weiten erzgebirgischen Abtragungsfläche fehlen und daher nur die besondere Beschaffenheit der Aufbereitungsprodukte als einziges Kriterium für ihr vermutlich weit höheres Alter in Frage kommt. Wozu noch der Umstand hinzutritt, daß im unmittelbaren Bereich der gesammelten Proben kaum ein Granit gefunden werden konnte, der sich noch in volliger Frische befand. Wie aber schon unsere Verwitterungsstudien im Harz dargetan haben, ist es unter solchen Verhältnissen sehr mißlich, eine befriedigende Antwort zu erbringen. Von der Untersuchung der fraglos rezenten Verwitterungsaufschlüsse wurde dagegen diesmal abgesehen, da sich diese durchaus mit denjenigen des Harzes decken.

Es sollen nun im folgenden nur die untersuchten Aufschlüsse beschrieben und die Ergebnisse der chemischen Untersuchungen sowie die daraus zu ziehenden Schlußfolgerungen wiedergegeben werden, da erst später, nämlich nach Berücksichtigung der Verwitterungerscheinungen auch anderer Gesteine dieses Gebietes sowie der fossilen Gesteinsverwitterung überhaupt, d. h. im Rahmen aller von uns studierten Vorkommnisse innerhalb ganz Deutschlands, wie solches im letzten Teil unserer diesbezüglichen Mitteilungen geplant ist, auf die Frage der Altersstellung dieser Produkte eingegangen werden kann.

Das zu unsern Untersuchungen im Osterzgebirge herangezogene Granitgebiet ist erstmalig dasjenige, das sich in der Umgebung von Schellerhau, beginnend im Norden bei Kipsdorf und sich hinziehend nach Süden bis Altenberg, erstreckt, und das auf der Ost- und Südseite seiner Erstreckung von Quarzporphyr, auf der Westseite z. T. gleichfalls von Quarzporphyr und auch von Gneis zur Hauptsache umrandet wird.

Der Granit von Schellerhau ist ein Granitgestein, das neben Quarz und Orthoklas einen kalkarmen Plagioklas sowie magnesiaarmen, lithionhaltigen, dunklen Glimmer führt¹⁾. Er sitzt zum großen Teil dem Gneisgebirge auf und ist jünger als der Teplitz-Porphyr, d. h. postkarbonischen Alters. Seine Ausbildung ist äußerst mannigfach, und gehen die einzelnen Varietäten innig ineinander über. Es kommen gleichmäßig-mittelkörnige, porphyrische und feinkörnige Abarten neben einander vor. Auch Greisenpartien und Ausfüllungen von Gangspalten mit Quarz, tonigem Mulf, Verkieselungen und Imprägnationen

¹⁾ Siehe K. Dalmer, Erläuterungen z. Geol. Spezialkarte von Sachsen. Sekt. Altenberg-Zinnwald. Bl. 119, Leipzig 1908, S. 34.

von Schwefelkies sowie Umwandlungen des Nebengesteins der Kluftausfüllungen zu rötlich oder gelblich gefärbten Tonen treten auf. Mit Zinnerz ist der Schellerhauer Granit dagegen nur sehr arm ausgestattet. Schließlich stellt sich am nördlichen Ende von Schellerhau ein kleines Vorkommnis von biotitreichem Granitporphyr ein¹⁾.

Die zur Untersuchung entnommenen Proben entstammen einem Aufschluß auf der linken, tiefer gelegenen Seite der von Bärenfels nach Schellerhau führenden Straße in der Nähe der ersten Häuser letzтge-nannten Ortes. Aus dem größeren, höher gelegenen Granitbruch auf der rechten Seite der Straße wurden keine Proben genommen, da es sich hier augenscheinlich um eine rezente Verwitterung des Granits handelt. Ein eigentliches Verwitterungsprofil liegt im Probeentnahm-aufschluß nicht vor, da die verschiedenen Granitaufbereitungsprodukte nicht scharf von einander getrennt lagern, sondern eine mehr oder weniger stark verwitterte Granitablagerung, durchzogen von Gang-materialien, vorstellen. Eine genetische Reihenfolge in der Aufbe-reitungsfolge des Granits ist daher mit Sicherheit nicht aufzustellen, schon insbesondere deswegen nicht, weil ein frisches oder doch wenig-stens nahezu frisches Granitgestein fehlt und außerdem die einzelnen Verwitterungsprodukte scheinbar ursprünglich etwas verschieden zu-sammengesetzten Granitvarietäten ihre Abkunft verdanken dürften. Nur die Proben 2 und 3 dürften zueinander gehören.

Die einzelnen Proben stellen sich wie folgt:

- Probe 3 Angegriffener, rötlich gefärbter, mittelkörniger Granitzersatz, dessen Farbe von dem im Gestein vorhandenen Orthoklas herrührt. Die Bruchstücke des Gesteins sind leicht zerbrechlich, und von allen Mineralteilen ist der Feldspat am meisten angegriffen. Der noch erkennbare, glänzende Glimmer, der nur in kleinen Fetzen zu erkennen ist, ist gelbbraun gefärbt, der daffe Quarz deutlich gekennzeichnet.
- 2 Etwas stark aufbereiteter, recht grobkörniger Granitgrus gleicher Varietät, der zwar noch die ursprüngliche Rotfärbung wahrnehmen läßt, jedoch schon etwas stärker zersetzt ist und daher durch Oxydation des Eisens eine gelblich bräunliche Farbtönung angenommen hat.
- 6 Sehr stark angegriffener, aber noch im festen Verbande vor-handener Granit, wenn auch schon z. T. zu groben Bruch-stücken aufgelöst. Er erscheint gebleicht, so daß der Feldspat nur noch hellgelblich gefärbt ist, der zurücktretende Quarz sich noch deutlich fettglänzend zeigt und der Glimmer weiß verfärbt ist. Jedoch ist der Feldspat auch hier am meisten angegriffen. Die Oberfläche der Gesteinsbruchstücke ist von einer rosarot gefärbten, dünnen Rinde überzogen.

¹⁾ Siehe K. Dalmer, a. a. O., S. 34, 38 u. 39.

Probe 5 Sehr hartes, aber stark umgewandeltes, porphyrisch erscheinendes, z. T. stark vererztes Gestein, das in seinem Innern, soweit dieses nicht Ausscheidungen von Eisenoxyd zeigt, z. T. noch grau gefärbt ist, jedoch äußerlich fast ganz von Eisenoxyd überzogen wird, das innig mit der ganzen Masse verbunden ist.

7 Bruchstücke eines gleichfalls sehr umgewandelten und silifizierten, vermutlich porphyrischen (?) Gesteins von hellgrünlichgrauer Färbung mit z. T. rötlicher Rinde und von rötlichen und gelbbräunlichen Ausscheidungen durchsetzt.

Die chemische Untersuchung dieser Proben ergab nachstehendes Resultat:

Bauschanalysen.

	3 %	2 %	6 %	5 %	7 %
SiO ₂	71,88	72,90	75,67	74,08	84,01
TiO ₂	0,10	0,11	0,12	0,01	0,01
Al ₂ O ₃	15,52	14,48	14,24	13,20	9,37
Fe ₂ O ₃	0,83	1,01	1,51	5,03	0,88
FeO	0,82	0,93	0,87	0,48	0,47
CaO	0,20	0,10	0,26	0,10	0,07
MgO	0,29	0,24	0,31	0,90	0,22
K ₂ O	5,09	5,18	4,09	3,26	2,27
Na ₂ O	2,29	2,22	Sp.	0,14	0,12
P ₂ O ₅	0,57	0,31	0,41	Sp.	Sp.
SO ₃	0,06	0,30	0,18	0,33	0,82
Hydr. H ₂ O . . .	1,61	1,46	2,18	2,32	1,65
Feuchtigkeit . .	0,48	0,50	0,30	0,23	0,12
Summe: . .	99,74	99,74	100,14	100,08	100,01

Vorstehende Analysenwerte auf wasserfreie Substanz umgerechnet, ergeben nachstehende Zahlen:

	3 %	2 %	6 %	5 %	7 %
SiO ₂	72,42	73,45	75,79	74,19	84,10
TiO ₂	0,10	0,11	0,12	0,01	0,01
Al ₂ O ₃	15,63	14,59	14,26	13,22	9,38
Fe ₂ O ₃	0,84	1,02	1,51	5,04	0,88
FeO	0,83	0,94	0,87	0,48	0,47
CaO	0,20	0,10	0,26	0,10	0,07
MgO	0,29	0,24	0,31	0,90	0,22
K ₂ O	5,13	5,22	4,10	3,27	2,28
Na ₂ O	2,31	2,24	Sp.	0,14	0,12
P ₂ O ₅	0,57	0,31	0,41	Sp.	Sp.
SO ₃	0,06	0,30	0,18	0,33	0,82
Hydr. H ₂ O . . .	1,62	1,47	2,19	2,32	1,65
Summe: . .	100,00	99,99	100,00	100,00	100,00

Molekulargewichtsprozentzahlen.

	3 %	2 %	6 %	5 %	7 %
SiO ₂	76,61	77,72	78,52	77,33	85,43
TiO ₂	0,08	0,09	0,09	0,01	0,01
Al ₂ O ₃	9,72	9,08	8,69	8,11	5,60
Fe ₂ O ₃	0,33	0,41	0,58	1,97	0,34
FeO	0,73	0,83	0,75	0,42	0,40
CaO	0,23	0,11	0,28	0,11	0,07
MgO	0,46	0,39	0,48	1,41	0,34
K ₂ O	3,47	3,52	2,71	2,18	1,48
Na ₂ O	2,37	2,29	—	0,14	0,12
P ₂ O ₅	0,25	0,14	0,18	—	—
SO ₃	0,04	0,23	0,14	0,26	0,62
Hydr. H ₂ O . . .	5,71	5,19	7,57	8,06	5,59
Summe: . . .	100,00	100,00	99,99	100,00	100,00

Ein weiterer von uns untersuchter Aufschluß im Schellerhauer Granit liegt in seinem südlichsten Verbreitungsgebiet auf der rechten Seite dicht an der von Reheberg nach Altenberg führenden Straße unterhalb des Kahleberges in 830 m Höhe, und zwar dort, wo der Teplitzer Porphyrr des fast 900 m hohen Kahleberges den jüngeren Schellerhauer Granit begrenzt; d. h. südlich von der in der Nähe gelegenen, verlassenen Grube „Paradies“.

Das sich hier vorfindende Granitverwitterungsprofil gestaltet sich etwa in folgender Art:

Probe 10 Rezente, humushaltige mit Wurzelresten durchsetzte Braunerde bzw. Granitverwitterungsboden mit verstreuten größeren und großen Quarzporphyr- und Granitgerölle.

11 Ein im allgemeinen nicht zu grobkörniger, sondern mehr feinkörnig bis erdig zerfallener, gelbbraun gefärbter Granitgrus ohne organische Beimengungen.

12 Stark verwitterter, lockerer, sich zu Grus auflösender Granit von bräunlich-gelber Farbe. Sein Feldspat erweist sich am meisten zersetzt, der Quarz ist duff und matt, der Glimmer dagegen noch glänzend.

13 Grau mit einem Stich nach rosa gefärbter, kleinkörniger Granitgrus. Der Feldspat scheint gebleicht und zersetzt, der Quarz ist grau und duff, Glimmer nicht mehr erkennbar.

14 Verwittertes Granitgestein in zwei Abarten auftretend;
14a zersetzer, rötlich gefärbter, körniger Granit, aber immerhin noch ziemlich frisch; Feldspat rosa gefärbt, Quarz schon etwas matt, Glimmer noch glänzend. 14b Graugrünlich gefärbter, stärker zersetzer immerhin noch relativ wenig

angegriffener Granit von gneisartiger Ausbildung. Der Feldspat ist weiß bis grünlich gefärbt, der Quarz z. T. noch fettglänzend, der Glimmer glänzend.

Probe 16 Rosa bis rot gefärbter Granitgrus, stark angegriffen und umgewandelt. Er schaltet sich gangförmig ein, bzw. stellt eine zersetzte Kluftausfüllung dar.

Die chemische Analyse ergab nachstehende Befunde:

Bauschanalysen.

	10 %	11 %	12 %	13 %	14a %	14b %	16 %
SiO ₂	72,83	73,31	72,12	74,99	74,06	76,34	77,89
TiO ₂	0,21	0,09	0,09	0,08	0,09	0,08	0,09
Al ₂ O ₃	12,97	15,81	14,70	14,33	13,93	14,30	11,74
Fe ₂ O ₃	0,48	0,67	0,79	0,86	0,88	1,39	
FeO	2,05	1,22	1,22	1,05	1,52	0,75	1,51
CaO	0,35	0,35	0,68	0,33	0,98	0,25	0,37
MgO	0,42	0,41	0,56	0,33	0,54	0,39	0,60
K ₂ O	3,37	3,45	4,63	4,60	4,28	3,83	3,21
Na ₂ O	1,43	1,73	2,71	1,32	0,15	0,03	0,04
P ₂ O ₅	0,39	0,35	0,36	0,33	0,38	0,35	0,29
SO ₃	0,26	0,20	0,29	0,19	0,41	0,15	0,42
Hydr. H ₂ O . . .	3,12	2,07	1,85	1,66	2,74	2,36	2,45
Feuchtigkeit . . .	1,64	0,49	0,25	0,28	0,26	0,50	0,27
org. Substanz . .	1,27	—	—	—	—	—	—
Summe: . . .	100,31	99,96	100,13	100,28	100,20	100,21	100,27

Gesamtanalysen der wasserfreien und von Humus befreiten Substanz.

	10 %	11 %	12 %	13 %	14a %	14b %	16 %
SiO ₂	74,77	73,70	72,21	74,99	74,10	76,56	77,89
TiO ₂	0,22	0,09	0,09	0,08	0,09	0,08	0,09
Al ₂ O ₃	13,31	15,89	14,72	14,33	13,94	14,34	11,74
Fe ₂ O ₃	2,10	0,48	0,67	0,79	0,86	0,88	1,39
FeO	1,23	1,22	1,05	1,52	0,75	1,51	
CaO	0,36	0,35	0,68	0,33	0,98	0,25	0,37
MgO	0,43	0,41	0,56	0,33	0,54	0,39	0,60
K ₂ O	3,46	3,47	4,64	4,60	4,29	3,85	3,21
Na ₂ O	1,47	1,74	2,71	1,32	0,15	0,03	0,04
P ₂ O ₅	0,40	0,35	0,36	0,33	0,38	0,35	0,29
SO ₃	0,27	0,20	0,29	0,19	0,41	0,15	0,42
Hydr. H ₂ O . . .	3,20	2,09	1,85	1,67	2,74	2,37	2,45
Summe: . . .	99,99	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

(Die Umrechnung auf Molekulargewichtsprozentzahlen vergleiche nächste Seite.)

Betrachten wir zunächst die analytischen Befunde des ersten Aufschlusses nördlich von Schellerhau, so stehen sich, wie schon erwähnt,

Molekulargewichtsprozentzahlen.

	10 %	11 %	12 %	13 %	14a %	14b %	16 %
SiO ₂	75,34	76,40	75,60	78,50	75,38	78,51	78,98
TiO ₂	0,16	0,07	0,07	0,06	0,07	0,06	0,07
Al ₂ O ₃	7,89	9,69	9,06	8,83	8,34	8,65	7,00
Fe ₂ O ₃	0,79	0,19	0,26	0,31	0,33	0,33	0,52
FeO			1,06	0,92	1,29	0,64	1,28
CaO	0,39	0,39	0,76	0,37	1,07	0,28	0,40
MgO	0,65	0,63	0,50	0,52	0,82	0,60	0,92
K ₂ O	2,22	2,29	3,10	3,07	2,78	2,52	2,07
Na ₂ O	1,43	1,75	2,74	1,34	0,15	0,03	0,03
P ₂ O ₅	0,17	0,15	0,16	0,14	0,16	0,15	0,12
SO ₃	0,21	0,16	0,22	0,15	0,31	0,12	0,32
Hydr. H ₂ O . . .	10,75	7,24	6,46	5,79	9,29	8,10	8,28
	100,00	100,00	99,99	100,00	99,99	99,99	99,99

die beiden Proben des zersetzen Granits 3 und 2 recht nahe. Ihr Unterschied im Gehalt an SiO₂ ist nicht sehr erheblich, gleiches gilt für den Al₂O₃-, MgO-, K₂O- und Na₂O-Gehalt, und auch der abweichende Gehalt an CaO ist wohl nicht allzu hoch zu veranschlagen, so daß hieraus kaum zwingende Schlüsse zu ziehen sind. Lediglich der Eisengehalt erweist sich höher in Probe 2, was aber auch kaum, nämlich unter der Voraussetzung dessen von Bedeutung sein dürfte, daß es sich hier nur um eine relative Verschiebung handeln könnte. Probe 6 weicht nun allerdings in ihrer chemischen Zusammensetzung etwas mehr von 2 und 3 ab, was insbesondere durch den weit niederen Gehalt an Kali und das völlige Verschwinden des Natrons dargetan wird, jedoch eine Abkunft der Proben 2 und 3 von Probe 6 erscheint schon deswegen als ausgeschlossen, weil dann die Vermehrung der Alkalien gar nicht zu verstehen wäre. Wir müssen uns daher im vorliegenden Fall mit der Feststellung begnügen, daß zwar alle drei Proben eine Verwitterung bzw. Zersetzung des Granits wiedergeben, aber daraus nichts bestimmtes über Ausmaß und Verlauf des Vorganges gefolgert werden kann, da ein Vergleich mit dem zugehörigen ursprünglichen, frischen Granit nicht möglich ist. Wir werden jedoch hierauf zurückkommen und späterhin versuchen durch Heranziehung weiteren Materials, wenn möglich, eine Klärung zu bringen. Allerdings darf schon jetzt soviel wohl als erkannt gelten, daß für die Proben 3 und 2 der Nachweis eines fossilen Verwitterungsprozesses kaum in Frage kommen dürfte.

Sollte es sich schließlich in den Proben 5 und 7 um Umwandlungsprodukte des Quarzporphyres handeln, worauf ebenso noch Rücksicht zu nehmen sein wird, so dürften vielleicht auch noch andere Vorgänge als die der Verwitterung hierfür verantwortlich zu machen sein.

Etwas günstiger liegen nun aber schon die Verhältnisse für die Beurteilung der Analysenbefunde des zweiten Aufschlusses. Hier liegt wenigstens in den drei ersten Proben (10—12) eine ununterbrochene Verwitterungsreihe vor, die, wie insbesondere die wasserfrei berechneten Werte und Molekulargewichtsprozentzahlen dartun, erkennen läßt, daß im Verwitterungsverlauf zwar die Kieselsäure nahezu gleich geblieben ist, Titansäure etwas zugenommen, Tonerde etwas abgenommen haben, ebenso die Alkalien und der Kalk, dagegen die Magnesia nahezu gleiche Höhe aufweist und das Eisen auch keine allzu große Veränderung in seinem Gehalt aufzuweisen hat, jedoch oxydiert worden ist. Alles dieses steht in Übereinstimmung mit dem Vollzug der Umwandlung zur jetzigen Zeit, wie dies auch offenkundig durch die Entwicklung und das Aussehen der drei Stufen bestätigt wird. Wenn der Tonerdegehalt in Probe 11 etwas zugenommen hat, so ist dies wohl als eine Folge einer Illuvialhorizontbildung zu deuten, jedoch nur insofern als eine Ausschlämzung des Tons aus dem Oberboden, d. h. Probe 10, stattgefunden hat. Hierfür spricht der geringere Gehalt an Eisen der Probe 11 gegenüber 10 und dessen geringe Oxydation. Auch Kalk, Magnesia und Kali sind mit Ausnahme von Natron kaum verändert worden, ebensowenig Phosphor- und Schwefelsäure, welche alle beim Vorliegen eines eigentlichen Illuvialhorizontes hätten erhöht worden sein müssen, und zwar eigentlich auch noch über die entsprechenden Gehalte der Probe 12 hinaus, was aber in keinem Fall geschehen ist.

Probe 13, der graue Granitgrus, könnte seiner chemischen Zusammensetzung nach noch in naher Beziehung zu den drei ersten Verwitterungsproben stehen, denn er unterscheidet sich nur von diesen durch einen etwas höheren SiO_2 - und niederen Na_2O -Gehalt. Da es sich in ihm aber um ein stark aufbereitetes Gesteinsprodukt handelt, erscheint dies zwar nicht besonders auffallend, doch gerade die grusige Natur des Produktes spricht gegen eine genetische Beziehung dieser zu den drei ersten Proben. Wie die Höhe des Hydratwassergehaltes zu erkennen gibt, ist von den drei ersten Proben die Probe 10 am stärksten verwittert. Zwar stehen auch die Proben 13 und 14b in Beziehung zueinander, aber letztere ist doch weit stärker einem Umwandlungsvorgang unterworfen gewesen, wie aus dem Zurücktreten des Kaligehaltes und insbesondere aber durch das fast völlige Verschwinden des Natrongehaltes hervorgeht. Diese starke Aufbereitung teilt mit ihr auch die Probe 14a, die gleichfalls ein fast gänzliches Fehlen des Natrons zeigt. Ist dagegen dieses markante Zurücktreten des Natrons nicht eine Folge ursprünglich vorliegender natronarmer Varietäten des Granits, so muß beim Zustandekommen dieser Aufbereitungsprodukte eine besonders stark zersetzende Wirkung auf die Silikatsubstanz ange-

nommen werden. Probe 16 zeichnet sich dagegen durch den niedrigsten Tonerde- und höchsten Eisengehalt, ebenso wie durch fast völliges Fehlen des Natrons bei erheblicher Verminderung des Kaligehaltes aus, immer vorausgesetzt, daß nicht abnorme chemische Verschiedenheit in der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials vorhanden gewesen ist. Der Hydratwassergehalt dieser letzten drei Proben ist gleichfalls ein recht beträchtlicher. Es ist daher keinesfalls zu erkennen, daß die Proben 10—12 bzw. auch 13 einen anderen Vorgang der Zersetzung als die übrigen durchgemacht haben, und da wir für die letzteren gezwungen sind, einen rezenten Verwitterungsprozeß anzunehmen, so bleibt für die Proben 14 und 16, eventuell auch 13, nur ein in der Vorzeit sich vollzogener Verwitterungsvorgang übrig, falls nicht noch mit einem andeien Zersetzungsprozeß gerechnet werden muß, oder das Ausgangsmaterial der letzten Proben nicht ein von vornherein wesentlich anderes gewesen ist. Ehe wir zu dieser Frage Stellung nehmen, sei auf die Untersuchung eines weiteren Granitverwitterungsmaterials eingegangen, das in einem Aufschluß weiter südwestlich in der Nähe des Ortes Fleyh an der Flöhe jenseits der früheren Reichsgrenze von uns gesammelt wurde. Jedoch der hier anstehende Granit ist seiner chemischen Beschaffenheit nach ein wesentlich anderer.

Die Kammregion des Erzgebirges zwischen dem Kreidesandsteingebiet im Osten und Oberwiesental im Westen zeigt meistens zwar noch recht gut die morphologischen Merkmale einer alten Landoberfläche, jedoch gute Verwitterungsaufschlüsse sind fast nur in dem für die Erhaltung solcher günstigeren Randbereiche zu finden, wie z. B. in dem oben behandelten, dennoch scheinen selbst auch hier ältere Verwitterungsdecken zu fehlen oder nur in unklar gelagerten Fetzen erhalten geblieben zu sein. Bei der schon erwähnten Lokalität Fleyh fanden wir aber noch einen, wenn auch nicht sehr kennzeichnenden Aufschluß, der im Liegenden des Diluviums eine anscheinend ältere Verwitterung des anstehenden Granits erkennen ließ. Der diluviale Decklehm von hellbrauner Farbe enthielt abgerollte Brocken von frischem und verwittertem Granit sowie von Porphyrr, welch letzterer den in der Nähe den Granit durchziehenden Gangbildungen entstammen mag. Der Granitzersatz darunter, der sich allem Anschein nach noch in ungestörter Lagerung befindet, füllt eine Höhlung zwischen zwar angegriffenem, aber noch sehr festem Granit aus, so daß der Eindruck hervorgerufen wird, daß vor der Ablagerung des Diluviums ein erheblicher Abtrag bis auf den festen Granit herunter stattgefunden hat und von der Granitverwitterung nur der in der Tasche geschützte Anteil erhalten geblieben ist. Die ganz zermürbten An-

teile zeigen gelbe, graue und rote Farbtöne ähnlich dem Granitersatz am Kahleberg. Nach der Tiefe zu ist der feste Granit nicht aufgeschlossen.

Hier wurden folgende Proben genommen und der chemischen Analyse unterworfen:

Probe 2 Mittelgrobkörniger, etwas angegriffener Granit von roter Farbe, dessen Mineralbestandteile schon makroskopisch deutlich erkennbar sind. Quarz ist noch recht frisch, Feldspat (Orthoklas) und Glimmer (Biotit) sind ziemlich frisch.

- 1 Rot gefärbter Granitgrus, dessen Färbung dem Orthoklasgehalt zuzuschreiben ist. Der Feldspat ist angegriffen, der Quarz duff und matt, der Glimmer am stärksten zersetzt.
- 4 Rötlich nach bräunlichgrau gefärbter Granitgrus, in welchem der Feldspat mehr entfärbt ist.
- 3 Mittelgrobkörnige, lichtrosa gefärbte Granitstücke von der Art der Probe 2, die an der Oberfläche stark zersetzt erscheinen. Der Feldspat ist lichtrosa, und gelbe Eisenausscheidungen zeigen sich auf Sprüngen und Spaltflächen des Gesteins. — Diesen Granitgerölle im Diluvialdecklehmb waren auch feinkörnige Granitbruchstücke beigesellt, ebenso Quarzite von grauer Farbe und mit rötlicher Rinde überzogen, und schließlich Porphyre vom Typus des Teplitzer Quarzporphyrs in schön abgerollten Bruchstücken. Analysiert wurde jedoch nur der mittelgrobkörnige Granit.

Bauschanalysen.

	2 %	1 %	4 %	3 %
SiO ₂	66,50	67,98	68,74	67,76
TiO ₂	0,50	0,42	0,47	0,58
Al ₂ O ₃	16,04	15,77	15,02	15,68
Fe ₂ O ₃	1,16	2,49	0,98	1,77
FeO	2,04	0,33	2,04	1,24
CaO	1,39	0,75	1,30	1,00
MgO	1,72	1,29	1,32	1,73
K ₂ O	4,05	4,04	3,75	4,09
Na ₂ O	3,56	3,09	2,79	2,93
P ₂ O ₅	0,57	0,38	0,76	0,76
SO ₃	0,45	0,32	0,39	0,14
Hydr. H ₂ O	1,85	2,57	1,56	2,02
Feuchtigkeit	0,17	0,89	0,70	0,54
	100,00	100,32	99,82	100,24

(Gesamtanalysen wasserfrei berechnet und Umrechnung auf Molekulargewichtsprozentzahlen vergleiche nächste Seite.)

Gesamtanalysen wasserfrei berechnet.

	2 %	1 %	4 %	3 %
SiO ₂	66,61	68,37	69,35	67,96
TiO ₂	0,50	0,42	0,47	0,58
Al ₂ O ₃	16,06	15,86	15,15	15,73
Fe ₂ O ₃	1,16	2,51	0,99	1,78
FeO	2,05	0,33	2,06	1,24
CaO	1,39	0,75	1,31	1,00
MgO	1,72	1,30	1,33	1,74
K ₂ O	4,06	4,06	3,78	4,10
Na ₂ O	3,57	3,11	2,82	2,94
P ₂ O ₅	0,57	0,38	0,77	0,76
SO ₃	0,45	0,32	0,39	0,14
Hydr. H ₂ O	1,85	2,59	1,57	2,03
	99,99	100,00	100,00	100,00

Molekulargewichtsprozentzahlen.

	2 %	1 %	4 %	3 %
SiO ₂	69,80	70,76	72,93	71,03
TiO ₂	0,40	0,32	0,37	0,45
Al ₂ O ₃	9,90	9,66	9,37	9,67
Fe ₂ O ₃	0,45	0,97	0,39	0,70
FeO	1,79	0,28	1,81	1,08
CaO	1,56	0,83	1,48	1,12
MgO	2,70	2,02	2,09	2,73
K ₂ O	2,72	2,68	2,54	2,73
Na ₂ O	3,62	3,12	2,87	2,97
P ₂ O ₅	0,25	0,17	0,34	0,34
SO ₃	0,35	0,25	0,31	0,11
Hydr. H ₂ O	6,46	8,94	5,50	7,07
Summe:	100,00	100,00	100,00	100,00

Die Veränderung, die der zwar schon etwas angegriffene, rote Granit erlitten hat, ist nicht allzu hoch einzuschätzen, denn der aus ihm hervorgegangene rote Granitgrus hat nur eine sehr geringe Zunahme an SiO₂, kaum eine Verminderung der Tonerde und des Titans aufzuweisen, und auch Kali und Natron sind ziemlich unberührt geblieben. Nur eine starke Oxydation des Eisens, eine Verminderung der Erdalkalien und eine Zunahme des Hydratwassers haben sich eingestellt. Etwas anders hat sich die Ausbildung des gelbbraungrauen Granitgruses vollzogen. Seine etwas höhere Zunahme der Kieselsäure und Abnahme der Tonerde sprechen nicht allein dafür, sondern auch eine Oxydation des Eisens ist nicht erfolgt, auch der Kalkgehalt ist

der nämliche geblieben, wohl aber hat die Magnesia, genau so wie beim roten Granitgrus, eine Einbuße erfahren und die Alkalien sind vermindert worden. Also auch bei der Bildung des etwas gebleichten Granitgruses sind die Unterschiede, wenn sie auch z. T. in anderer Richtung liegen, keine beträchtlichen gewesen. Schließlich zeigt auch die Zusammensetzung der im diluvialen Decklehm enthaltenen gleichartigen Granitbrocken keinen erheblichen Unterschied gegenüber der des unterlagernden anstehenden Granits, und die sich als vorhanden erweisenden geringen Abweichungen liegen mit Ausnahme bei der Magnesia in gleicher Richtung, wie sie beim roten Granitgrus zum Ausdruck kommen. Alles zusammen genommen spricht daher auch hier der Ausfall der Analysenergebnisse mehr für einen rezenten Verwitterungsverlauf als für einen fossilen Vorgang, falls man nicht zu der Annahme einer diluvialen Verwitterung greifen will, worüber aber nichts näheres auszusagen ist.

Schon vermutlich dem Eibenstocker Granitmassiv zugehörend, trifft man an der Straße von Aue nach Schneeberg i. Sa. kurz vor Schneeberg einen tiefgründig zersetzen Granit bis zu 15 m Tiefe aufgeschlossen an. Der Granit enthält zahlreiche, nahezu senkrecht stehende Klüfte und Gänge mit Eisenerz-, Quarz- und Porphyr-Ausfüllung, die am oberen Rande unter der etwa 1½ m starken, vermutlichen Diluvialüberdeckung von Gehängelehm Haken werfen. Die Überdeckung stellt einen braunen Lehm mit ziemlich frischen und auch verwitterten Gesteinsbrocken von zur Hauptsache Gneisbrocken dar. Der unterlagernde Granitzersatz ist weiß, gelb, braun und rot gefärbt und enthält in der Tiefe noch kugelförmige Teile festen Granites, die z.T. schalig zerfallen und bis auf die Glimmeranteile ganz weiß entfärbt sind.

Es handelt sich in dem Gestein dieses Fundortes um einen dem Granit des kleinen benachbarten Kirchberger Granitmassivs nahestehenden Biotitgranit oder Granitit des Oberschlemaer Granitstocks, der hier in porphyrischer, ziemlich grobkörniger Ausbildung auftritt, während dieser im Kirchberger Massiv neben einer kleinkörnigen Varietät vorkommt und sich dort besonders durch „zahlreiche z. T. bedeutende Dimensionen erreichende Feldspateinsprenglinge“ auszeichnet, die ihm ein ausgesprochen porphyrisches Gepräge verleihen. Seine Mineralkombination ist Plagioklas (Oligoklas), Orthoklas, Quarz und Magnesiaglimmer, jedoch erweist sich der Oberschlemaer Granitit von dem Kirchberger Granitporphyr insofern etwas abweichend, als seine porphyrischen Einsprenglinge wie auch Grundmassenbestandteile im allgemeinen von geringeren Dimensionen sind. Auch durch eine feinkörnige glimmerarme, z.T. wenig Feldspateinsprenglinge führende Abart wird er hier vertreten. Von der kleinkörnigen Varietät des Kirchberger Massivs liegt eine Analyse vom Fundort Saupersdorf vor, sie gibt an:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	S/S.
75,31	12,53	2,50	0,95	0,20	4,07	3,01	1,04	99,61 %

Auf seiner nordöstlichen Erstreckung ist der Granit mit seiner Schieferüberdeckung an einer Spaltenverwerfung abgesunken und der noch stehengebliebene Granit durch Denudation freigelegt worden¹⁾. K. Dalmer sagt von ihm: „Der Schlemaer Granit ist teilweise sehr zur Zersetzung geneigt und z. B. an der Schneeberg—Auer Chaussee derartig aufgelockert und grusig verwittert, daß er in mehreren Gruben als ‚Sand‘ gewonnen wird²⁾.“ Der Granitstock wird von Kontaktzonen von den ihn begrenzenden Schiefern und Phylliten umgeben. Folgende Proben wurden dem Fundort entnommen und untersucht:

- Probe 3 Angewitterter, grobkörniger, porphyrischer, noch in festem Verbande vorhandener Biotitgranit. Der weiße Feldspat, der manchmal noch ziemlich frisch erscheint, nimmt z. T. in großen Exemplaren am Aufbau des Gesteins teil. Quarz und Glimmer sind deutlich erkennbar und gut vom Feldspat zu unterscheiden. Der Quarz ist zumeist duff und matt, kaum noch trüben Fettglanz zeigend, der in kleinen Blättchen vorhandene Biotit noch glänzend, aber z. T. auch schon angegriffen, wie gelbliche Ausscheidungen von Eisen in seiner Nähe dartun.
- 2 Völlig gebleichter, wie man wohl sagt, kaolinisierter Granitgrus, dessen Feldspat erdiges Aussehen angenommen hat und dessen Quarzkörper mit grauweißer, erdiger Masse überzogen sind.
- 4 Gleichfalls vollkommen zersetzt aussehender, weißgrau bis hellgelbbräunlich verfärbter Granitgrus.
- 1 Stark geröteter, ziegelroter Granitgrus. Sämtliche Grusanteile sind mit Ausscheidungen von Eisenoxyd überzogen. Nach Entfernung dieser Umhüllungsmasse durch Auswaschung mit Wasser zeigt sich zwar der Quarz noch als ziemlich frisch, der rötliche Feldspat zersetzt und der Glimmer noch manchmal erkennbar.
- 5 Vollkommen zersetzes, weicherdiges, weißgelblich gefärbtes, vermutlich porphyrisches (?) Ganggesteinmaterial von „kaolinisierter“ Beschaffenheit.

¹⁾ Vgl. hierzu Erläuterung z. geol. Spezialk. d. Kgr. Sachsen, Sekt. Kirchberg-Wildenfels von K. Dalmer, S. 19, 20; Sekt. Schneeberg-Schönheide von K. Dalmer, S. 21; Sekt. Schwarzenberg-Aue von F. Schalch, S. 8; Sekt. Lößnitz-Zwönitz von K. Dalmer, S. 69ff.

²⁾ K. Dalmer, Erläuterungen z. Sekt. Kirchberg-Wildenfels Bl. 125, 1901, S. 29.

Bauschanalysen.

	3 %	2 %	4 %	I %	5 %
SiO ₂	69,55	68,74	67,63	70,04	75,95
TiO ₂	0,33	0,39	0,33	0,40	0,13
Al ₂ O ₃	15,35	17,01	18,45	15,87	14,48
Fe ₂ O ₃	0,59	1,06	1,67	2,55	0,89
FeO	1,88	1,66	0,88	0,19	0,19
CaO	0,20	Sp.	—	Sp.	—
MgO	0,88	0,90	0,93	0,39	0,32
K ₂ O	4,64	4,40	3,81	4,57	0,08
Na ₂ O	3,01	0,44	0,16	0,19	1,21
P ₂ O ₅	0,95	0,59	0,71	0,71	0,95
SO ₃	0,29	0,14	0,12	0,25	0,26
Hydr. H ₂ O . . .	1,66	3,82	4,58	4,14	5,00
Feuchtigkeit . . .	0,46	1,08	0,84	0,79	1,06
Summe: . . .	99,79	100,22	100,11	100,09	100,52

Gesamtanalysen wasserfrei berechnet.

	3 %	2 %	4 %	I %	5 %
SiO ₂	70,02	69,34	68,12	70,53	76,36
TiO ₂	0,33	0,38	0,33	0,40	0,13
Al ₂ O ₃	15,45	17,16	18,59	15,98	14,57
Fe ₂ O ₃	0,59	1,07	1,68	2,57	0,89
FeO	1,89	1,67	0,89	0,19	0,19
CaO	0,20	Sp.	—	Sp.	—
MgO	0,89	0,91	0,94	0,39	0,32
K ₂ O	4,67	4,43	3,84	4,60	0,08
Na ₂ O	3,03	0,45	0,16	0,19	1,22
P ₂ O ₅	0,96	0,60	0,72	0,72	0,95
SO ₃	0,29	0,14	0,12	0,25	0,26
Hydr. H ₂ O . . .	1,67	3,85	4,61	4,17	5,03
Summe: . . .	99,99	100,00	100,00	99,99	100,00

Die Zueinandergehörigkeit der Proben 3, 2 und 4, d. h. des angegriffenen Granits und des weißgrauen sowie hellgelbbraunlichen Gruses, die schon rein äußerlich betrachtet nicht zu erkennen ist, gibt sich im Analysenausfall gleichfalls deutlich wieder, und zwar in der Richtung dessen, daß aus dem noch festen Granit die beiden Aufbereitungsprodukte nacheinander hervorgegangen sind. Ein großer Unterschied in der Anteilnahme der Kieselsäure ist zwar nicht vorhanden, aber immerhin ist beim Zerlegungsvorgang mit ihrer Abnahme zu rechnen, während die Titansäure nahezu gleich geblieben ist. Eine

Molekulargewichtsprozentzahlen.

	3 %	2 %	4 %	I %	5 %
SiO ₂	73,86	69,81	69,03	70,92	73,01
TiO ₂	0,25	0,28	0,25	0,30	0,09
Al ₂ O ₃	9,57	10,16	9,29	9,45	8,19
Fe ₂ O ₃	0,23	0,40	0,64	0,97	0,32
FeO	1,66	1,40	0,75	0,16	0,15
CaO	0,23	—	—	—	—
MgO	1,41	1,37	1,43	0,59	0,46
K ₂ O	3,15	2,85	2,48	2,95	0,05
Na ₂ O	3,09	0,44	0,16	0,19	1,13
P ₂ O ₅	0,43	0,25	0,31	0,31	0,38
SO ₃	0,23	0,10	0,09	0,19	0,18
Hydr. H ₂ O . . .	5,87	12,92	15,75	14,97	16,03
Summe: . . .	99,98	99,98	100,00	100,00	99,99

Zunahme der Tonerde entsprechend dem Grade der Aufbereitung ist nicht zu erkennen, sie stellt sich aber bei Heranziehung der Molekulargewichtsprozentzahlen doch nur als ein nahezu Gleichbleiben des Tonerdegehaltes heraus. Das Eisen hat eine starke Oxydation erfahren, ist aber in seinem Gesamtanteil auf gleicher Höhe geblieben. Letzteres ist auch für die Magnesia festzustellen, jedoch Kalk, Kali und Natron haben untrüglich abgenommen und der Hydratwassergehalt ist stark vermehrt worden. Eine relativ starke Umwandlung hat sich also vollzogen, die noch um so größer erscheinen muß, wenn man in Rücksicht zieht, daß Probe 3 selbst schon angegriffen ist und daher nicht als eigentliches, ursprüngliches Ausgangsmaterial angesehen werden darf. Setzen wir für ein solches die schon mitgeteilte Zusammensetzung des Granits von Saupersdorf ein, der vermutlich doch wohl den dort vorhandenen frischen Granit wiedergibt und der seiner mineralogischen Zusammensetzung nach sowohl in den fein- resp. kleinkörnigen Varietäten als auch der körnig-porphyrischen Modifikation gleich sein soll, so daß ein solches Verfahren bis zu einem gewissen Grade und bei dem Mangel an frischem Ausgangsmaterial wohl erlaubt sein mag, so ergibt sich für den vorliegenden Umwandlungsverlauf des Granits ein erheblicher Rückgang der Kieselsäure gepaart mit Zunahme der Tonerde, Oxydation des Eisens bei gleichbleibendem Gehalt daran und starke Verminderung des Kalks und Natrons, sowie geringere Abnahme des Kalis und beträchtliche Hydratwasserbildung.

Probe 1, der rotgefärbte Granitgrus, der die fast völlige Oxydation des Eisengehaltes des Granits zeigt und nur geringe Kieselsäure-, Tonerde- und Kali-Verminderung gegenüber Probe 3 erkennen läßt, weist aber gleichfalls starke Entkalkung und Verarmung an Natron wie auch

an Magnesia neben erheblicher Hydratwasserbildung auf, so daß auch hier ein energischer Angriff erfolgt ist. Probe 5, von der makroskopisch jedenfalls nicht mit Sicherheit erkannt werden kann, ob sie das Zersetzungspunkt eines Porphyrs oder Granitporphyrs ist, steht zur Probe 3 nur insofern in Beziehung, als sich bei erhöhtem Gehalt an Kieselsäure und Hydratwasser eine Verminderung aller sonstigen Bestandteile eingestellt hat, was unter allen Umständen, ganz gleichgültig welcher Gesteinsart sie ihre Abkunft verdankt, für eine sehr starke Umwandlung spricht, wie dieses ohne weiteres auch der Augenschein lehrt. Dabei erweist es sich als eigenartig, daß hier der Gehalt an Kali unter dem des Natrons liegt, was bei keiner anderen Probe der Fall ist.

Jedenfalls läßt aber der Analysenausfall der vorliegenden Aufbereitungsprodukte auf eine weitgehendere Zerlegung des Granits schließen, als dieses in den bisher von uns mitgeteilten Verwitterungsaufschlüssen festzustellen war, so daß hier die Vermutung des Auftretens einer fossilen Verwitterungsrinde vorliegt. Jedoch kann trotz des Aussehens einiger dieser Proben nicht etwa auf einen Kaolinitierungsvorgang geschlossen werden. Auch ihre fossile Natur ist damit noch nicht bewiesen, denn die wahrscheinlich als diluvialer Gehängelehm anzusehende Decklehmschicht allein vermag dieses noch nicht zu erhärten, und andererseits treten insofern Bedenken auf, als das Vorhandensein des Fundortes in der Nähe einer Verwerfungsspalte auch hydrothermalen, pneumatolytischen Umwandlungsvorgängen das Wort zu reden vermag.

Wenn wir dieses soeben angewandte Verfahren auch für die Verwitterungsstufen des Schellerhauer Granits heranziehen, so stehen uns aus diesem Gebiet zwei von uns untersuchte ziemlich frische Granitproben zur Verfügung. Der eine Granit ist ein Repräsentant der grobkörnigen, porphyrischen Abart, er ist rot gefärbt und machen seine roten Orthoklase den Hauptanteil des Gesteins aus, sie sind noch ziemlich frisch, wenn auch hier und da etwas angegriffen. Außerdem läßt sich weit zurücktretend ein gelblich gefärbter und stärker angegriffener Plagioklas stellenweise erkennen. Der Quarz, der in der Feldspatmasse als Einsprengling erscheint, ist noch fettglänzend und dunkelgrau gefärbt. Der schwarze Glimmer tritt stark zurück, bildet nur kleine Kristalle, die noch ziemlich frisch sind. Dieses Gestein (Probe 19) wurde aus einem Bruch an der Straße von Altenberg nach Kipsdorf auf der linken Seite derselben in etwa 3 km Entfernung von Altenberg genommen. Der zweite Granit (Probe 20) ist ein Vertreter des kleinkörnigen, hell gefärbten Granits und noch ein recht frisches, festes Gestein, das in der Nähe der Oberforstmeisterei von Bärenfels an der von Bärenfels ins Pöbeltal führenden Straße ansteht, wo sich der

Promenadenweg nach der Walsmühle abzweigt. Die weißen Feldspäte sind z. T. etwas angegriffen, glänzender Quarz und Biotit heben sich deutlich aus der weißen Grundfarbe des Gesteins heraus und sind noch frisch.

Ihre chemische Analyse ergab nachstehende Werte:

	19. Roter, grobkörniger Granit			20. Weißer, kleinkörniger Granit		
	Bausch-analyse	wasser-frei berechnet	Mol.-Gewichts-prozent-zahlen	Bausch-analyse	wasser-frei berechnet	Mol.-Gewichts-prozent-zahlen
	%	%	%	%	%	%
SiO ₂ . . .	76,48	76,50	81,13	72,57	72,68	76,72
TiO ₂ . . .	0,11	0,11	0,09	0,11	0,11	0,09
Al ₂ O ₃ . . .	13,38	13,38	8,35	14,28	14,30	8,88
Fe ₂ O ₃ . . .	0,79	0,79	0,31	0,55	0,55	0,22
FeO . . .	0,44	0,44	0,39	0,85	0,85	0,75
CaO . . .	0,37	0,37	0,42	1,25	1,25	1,41
MgO . . .	0,26	0,26	0,41	0,40	0,40	0,63
K ₂ O . . .	4,84	4,84	3,28	4,89	4,90	3,30
Na ₂ O . . .	2,26	2,26	2,32	3,11	3,12	3,19
P ₂ O ₅ . . .	Sp.	Sp.	—	0,31	0,31	0,14
SO ₃ . . .	0,15	0,15	0,12	0,26	0,26	0,20
Hydr. H ₂ O	0,90	0,90	3,18	1,26	1,27	4,47
Feuchtigk.	0,36	—	—	0,31	—	—
	100,34	100,00	100,00	100,15	100,00	100,00

Wie man sieht, sind beide Granite in ihrer Zusammensetzung nicht sehr verschieden voneinander, nur der Gehalt an Kalk läßt einen erheblichen, der an Kieselsäure und Natron einen geringeren Unterschied erkennen. Läßt man die Zusammensetzung des grobkörnigen Granites 19 als Ausgangsstoff für die Verwitterungsprodukte des Fundortes nördlich von Schellerhau gelten und die des kleinkörnigen Granites 20 für die des Kahlebergs, was auch wohl auf Grund der chemischen und petrographischen Verhältnisse aller Materialien am ehesten zutrifft, so ergeben sich nachstehende Verwitterungsfolgen (s. S. 185).

Aus diesen Befunden ist für den Verwitterungsverlauf des Schellerhauer Granits vom Aufschluß nördlich von Schellerhau zu entnehmen, daß zwar eine geringe Abnahme der Kieselsäure und etwas höhere Zunahme der Tonerde erfolgt ist, jedoch beide Veränderungen nicht allzu hoch einzuschätzen sind. Auch ist der Eisengehalt wohl etwas erhöht worden, aber der Gehalt an Magnesia und der der Alkalien hat kaum eine Veränderung erfahren, gleiches gilt für die Titansäure, nur der Kalk ist verminderd worden und schließlich hat das Hydratwasser mit

Verwitterungsprofil nördlich Schellerhau.

	Wasserfrei berechnete Gesamtanalysen			Molekulargewichtsprozent- zahlen		
	19 %	2 %	3 %	19 %	2 %	3 %
SiO ₂	76,50	73,45	72,42	81,13	77,72	76,61
TiO ₂	0,11	0,11	0,10	0,09	0,09	0,08
Al ₂ O ₃	13,38	14,59	15,63	8,35	9,08	9,72
Fe ₂ O ₃	0,79	1,04	0,84	0,31	0,41	0,33
FeO	0,44	0,94	0,83	0,39	0,83	0,73
CaO	0,37	0,10	0,20	0,42	0,11	0,23
MgO	0,26	0,24	0,29	0,41	0,39	0,46
K ₂ O	4,84	5,22	5,13	3,28	3,52	3,47
Na ₂ O	2,26	2,24	2,31	2,32	2,29	2,37
P ₂ O ₅	Sp.	0,31	0,57	—	0,14	0,25
SO ₃	0,15	0,30	0,06	0,12	0,23	0,04
Hydr. H ₂ O .	0,90	1,47	1,62	3,18	5,19	5,71
	100,00	99,99	100,00	100,00	100,00	100,00

Verwitterungsprofil am Kahleberg.

	Wasserfrei berechnete Gesamtanalysen				Molekulargewichts- prozentzahlen			
	20 %	12 %	11 %	10 %	20 %	12 %	11 %	10 %
SiO ₂	72,68	72,21	73,70	74,77	76,72	75,60	76,40	75,34
TiO ₂	0,11	0,09	0,09	0,22	0,09	0,07	0,07	0,16
Al ₂ O ₃	14,30	14,72	15,89	13,31	8,88	9,06	9,69	7,89
Fe ₂ O ₃	0,55	0,67	0,48	2,10	0,22	0,26	0,19	0,79
FeO	0,85	1,22	1,23	—	0,75	1,06	1,06	—
CaO	1,25	0,68	0,35	0,36	1,41	0,76	0,39	0,39
MgO	0,40	0,56	0,41	0,43	0,63	0,50	0,63	0,65
K ₂ O	4,90	4,64	3,47	3,46	3,30	3,10	2,29	2,22
Na ₂ O	3,12	2,71	1,74	1,47	3,19	2,74	1,75	1,43
P ₂ O ₅	0,31	0,36	0,35	0,40	0,14	0,16	0,15	0,17
SO ₃	0,26	0,29	0,20	0,27	0,20	0,22	0,16	0,21
Hydr. H ₂ O .	1,27	1,85	2,09	3,20	4,47	6,46	7,24	10,75
	100,00	100,00	100,00	99,99	100,00	99,99	100,00	100,00

dem Grade der Aufbereitung zugenommen. Tief eingreifende Veränderungen sind also nicht erfolgt, so daß der schon Seiter 175 gezogene Schluß, daß es sich hier nur um eine rezente Verwitterung handeln kann, aufrecht erhalten werden muß.

Im zweiten Verwitterungsprofil des Aufschlusses am Kaleberg ist der Gehalt an Kieselsäure nahezu der gleiche geblieben, die Titansäure etwas erhöht worden und der Tonerdegehalt zum Schluß etwas abge-

sunken, jedoch liegt in Probe 10 schon eine reine Bodenbildung vor. Für das Eisen ist wohl eine Erhöhung anzunehmen und der Gehalt an Magnesia hat sich auf gleicher Höhe gehalten, aber Kalk und die Alkalien sind z. T. recht beträchtlich vermindert worden. Das Hydratwasser hat eine gleichfalls beträchtliche Vermehrung erfahren, so daß im großen und ganzen, verglichen mit dem Ergebnis vom Schellerhauer Fundort, sich eine weit stärkere Umwandlung am Granit des Kahleberges vollzogen hat, andererseits aber den beim Granit von Oberschlema erkannten Aufbereitungsgrad doch nicht erreicht hat. Auch einem Vergleich mit unseren Befunden der fossilen Verwitterung des Granits am Königskrug bei Braunlage im Harz vermag er keinesfalls standzuhalten, so daß eine fossile Verwitterung für ihn anzunehmen wohl nicht in Frage kommen dürfte. Wohl dürften aber die Proben 14 und 16 des Aufschlusses am Kahleberg, worauf schon hingewiesen wurde, einen Zerlegungsvorgang anderer, weitgehenderer Aufbereitung durchgemacht haben, der sich nicht sehr abweichend von der Umwandlungsart des Oberschlemaer Granits vollzogen haben wird.

Wir waren nun bei unseren Aufschluß- bzw. Profilerörterungen mehrfach gezwungen, auf die Anwesenheit von Porphyren Rücksicht zu nehmen. Dies veranlaßte uns auch auf Umwandlungerscheinungen dieser Gesteine, wenn allerdings auch nur rein orientierend, einzugehen, zumal es sich in ihnen ja stets nur um Gang- oder Spaltenausfüllungen des Granits handelt und ihnen insofern keine Bedeutung für die sich regional ausbildenden Boden- und Verwitterungsbildungen zukommt. Jedoch dürften sie uns in anderer Richtung für unsere Untersuchungen recht wertvoll sein können, als ihre Zersetzungerscheinungen u. U. in der Lage sind, uns auch Hinweise über die Art der Entstehung der Umwandlungsprodukte des sie durchziehenden Gesteins, also in unserem Fall des Granits, an die Hand zu geben vermögen. Solches gilt aber nicht nur für die porphyrischen Bildungen allein, sondern ebenso auch für Quarzite oder quarzitische Bildungen, die gelegentlich gleichfalls die Gesteine durchziehen. Da es zudem zu einer Vererzung solcher Gang- und Spaltenausfüllungen kommen kann und dieses Material dann später u. U. eine Verschwemmung und Umlagerung erfährt, die zu einer Detritusanhäufung führt und somit leicht Veranlassung zur Annahme des Auftretens rot gefärbter, regionaler Bodenbildungen geben kann, wie auch solches im vorliegenden Untersuchungsgebiet zur Beobachtung gelangt, so mußte auf diese Geschehnisse besondere Rücksicht genommen werden.

Als die für das Gebiet von Schellerhau in Frage kommenden Porphyre sind einmal der Teplitz-Altenberger Porphyrr vom Reheberg, andermal der Ergußporphyr des Pöbeltales heranzuziehen. Letzterer,

der in frischer Ausbildung in einem Steinbruch auf der linken Seite des Pöbelbaches im Pöbeltal unweit der schräg gegenüberliegenden Putzmühle ansteht, ist ein dichtes, bläulichgrau gefärbtes, porphyrisches Gestein (Probe 18) von großer Härte und Sprödigkeit. Heller Feldspat und gelegentlich auch dunkler wie heller, glasglänzender Quarz sind der blaugrauen Grundmasse eingelagert. Ihm auf der andern Seite des Tales gegenüberliegend steht gleichfalls derselbe Porphyrr an, der jedoch hier z. T. auf seiner Oberfläche eine intensiv dunkelrot gefärbte, feinerdige, mit scharfkantigen Gesteinsbruchstücken durchsetzte Erde wahrnehmen läßt, die in den tieferen Lagen, d. h. talabwärts, teilweise abgeschwemmt und einem rot gefärbten Verwitterungsboden täuschend ähnlich ist, wie z. B. am Fußwege von Schellerhau zur Putzmühle entlang einer kleinen Bachrinne. Geht man aber diesem Vorkommen näher nach, so zeigt sich alsbald, daß das rot gefärbte Material keine Bodenbildung darstellt, sondern vererzten Partien auf Spalten des Porphyrs entstammt, die vormals angeschürft worden sind, und daß dieses Material auch z. T. zur Verbesserung der Wege benutzt wird. Sowohl der frische (18) als auch der vererzte Porphyrr (17a) sowie desgleichen das rote, erdige Material aus den Schürfstellen (17) wurden auf ihre chemische Zusammensetzung mit nachstehendem Erfolg untersucht:

	Ursprüngliche Gesamtanalysen			wasser- u. humusfrei berechnete Gesamt- analyse			Molekulargewichts- prozent- zahlen	
	18 %	17a %	17 %	18 %	17a %	17 %	18 %	17a %
SiO ₂	67,53	68,05	42,81	67,67	68,20	44,09	70,64	71,40
TiO ₂	0,01	0,33	0,33	0,01	0,33	0,34	0,01	0,26
Al ₂ O ₃	16,35	14,67	23,50	16,34	14,70	24,20	10,06	9,05
Fe ₂ O ₃	0,14	5,80	20,84	0,14	5,82	21,46	0,05	2,29
FeO	1,87	—	—	1,87	—	—	1,63	—
CaO	1,45	0,85	0,35	1,45	0,85	0,36	1,62	0,95
MgO	1,34	1,54	0,34	1,34	1,54	0,35	2,09	2,41
K ₂ O	4,76	5,13	2,38	4,77	5,14	2,45	3,18	3,44
Na ₂ O	3,44	0,53	0,25	3,45	0,53	0,25	3,48	0,53
P ₂ O ₅	0,54	Sp.	0,51	0,54	Sp.	0,53	0,24	—
SO ₃	0,48	0,17	0,30	0,48	0,17	0,31	0,38	0,13
Hydr. H ₂ O .	1,89	2,72	5,50	1,90	2,72	5,66	6,61	9,53
Feuchtigkeit .	0,24	0,40	1,63	—	—	—	—	—
org. Substanz	—	—	1,28	—	—	—	—	—
	100,04	100,19	100,02	100,00	100,00	100,00	99,99	99,99

Diese Befunde lassen die Vererzung des Porphyrs deutlich erkennen, sie tun dar, daß der Vererzungsprozeß mit einer geringen Abnahme von Tonerde, größerer Verminderung von Kalk, insbesondere aber von Natron wie auch Phosphorsäure und Schwefelsäure verbunden gewesen ist, während Kieselsäure, Magnesia und Kali geringfügig erhöht, Titansäure und Hydratwasser stark vermehrt erscheinen, alles Eisen oxydiert und auch angereichert wurde. Im Schürfmaterial liegt dann schließlich ein eisen- und tonerdreiches, hydrathaltiges Material, arm an Kieselsäure vor, das in seiner chemischen Zusammensetzung einer typischen Roterde gleichen könnte, falls der Kaligehalt etwas geringer ausgefallen wäre. Trotz alledem handelt es sich aber lediglich um ein Produkt der Zersetzung auf Spalten und nicht um eine regional zur Bildung gelangte Bodenform.

Der Teplitz-Altenberger Porphyrr (Probe 8), der von seinem Vorkommen am Kahleberg entnommen wurde und die graurötlichviolettfarbene Varietät dieses Gesteins darstellt, ist gleichfalls ein ziemlich dichter und nahezu frischer Porphyrr, dessen Quarzeinsprenglinge sich noch am deutlichsten von der Grundmasse abheben. Kleine Muskovitblättchen heben sich ebenfalls hervor. Der Quarz ist fettglänzend, die Grundmasse sehr dicht und etwas angegriffen, das geht bei den auf dem Granitverwitterungsboden umherliegenden Geröllstücken des Porphyrs allerdings soweit, daß die Oberfläche der Gerölle in Gestalt einer dünnen Schicht von herausmodellierten und koradierten Quarzindividuen gebildet wird. Das Gestein ist rauh und vielfach mit roten Eisenausscheidungen durchädert und auch außerdem z. T. silifiziert. Die im Granit von Schellerhau vererzten Porphyrausfüllungen stehen ihm in seiner Zusammensetzung am nächsten (5, vgl. S. 172 u. 190), und in einer dunkelrot gefärbten Detritataanhäufung (Probe 1) unterhalb des Aufschlusses nördlich von Schellerhau am Südabhang des Aufschlusses, etwa 300 m von diesem entfernt, fanden sich gleichfalls vererzte Porphyrstücke neben Granitbruchstücken und sonstigen ebenfalls dunkelrot überzogenen und gefärbten Gesteinsstücken (4a und 4b) die als im Innern grau gefärbte Quarzite, überzogen mit einer dunkelrot gefärbten Erzmasse, zu erkennen waren. Den Lageverhältnissen dieser Detritatbildung nach konnte es sich um Abschwemmungsprodukte aus dem oberhalb anstehenden Granitaufschluß handeln, so daß sie in unsere Untersuchungen mit einbezogen wurden. Die analysierte Detritatsubstanz ist der unter 2 mm Korngröße ausgesiebte Anteil derselben.

Die Untersuchung dieser Proben führte zu nachstehenden Ergebnissen:

Bauschanalysen.

	8 %	5 %	4a %	4b %	I %
SiO ₂	79,76	74,08	93,80	93,87	69,38
TiO ₂	0,11	0,01	0,11	0,11	0,22
Al ₂ O ₃	13,04	13,20	0,79	0,67	9,05
Fe ₂ O ₃	1,10	5,03	1,84	2,18	12,55
FeO	Sp.	0,48	0,19	0,11	—
CaO	0,60	0,10	0,18	0,47	0,25
MgO	0,52	0,90	0,48	0,32	0,50
K ₂ O	2,86	3,26	0,72	0,71	1,98
Na ₂ O	0,15	0,14	0,06	0,05	0,21
P ₂ O ₅	Sp.	Sp.	0,31	0,25	0,51
SO ₃	0,34	0,33	0,38	0,33	0,44
Hydr. H ₂ O . . .	1,84	2,32	0,68	0,66	3,49
Feuchtigkeit . . .	0,08	0,23	0,14	0,20	0,71
org. Substanz . . .	—	—	—	—	0,74
	100,40	100,08	99,68	99,93	100,03

Wasser- und humusfrei berechnete Analysen.

	8 %	5 %	4a %	4b %	I %
SiO ₂	79,51	74,19	94,23	94,12	70,38
TiO ₂	0,11	0,01	0,11	0,11	0,22
Al ₂ O ₃	12,99	13,22	0,80	0,67	9,18
Fe ₂ O ₃	1,10	5,04	1,85	2,19	12,73
FeO	Sp.	0,48	0,19	0,11	—
CaO	0,60	0,10	0,18	0,47	0,25
MgO	0,52	0,90	0,48	0,32	0,51
K ₂ O	2,85	3,27	0,73	0,71	2,01
Na ₂ O	0,15	0,14	0,06	0,05	0,21
P ₂ O ₅	Sp.	Sp.	0,31	0,25	0,52
SO ₃	0,34	0,33	0,38	0,33	0,45
Hydr. H ₂ O . . .	1,83	2,32	0,68	0,66	3,54
	100,00	100,00	100,00	99,99	100,00

Molekulargewichtsprozentzahlen der Proben 8 und 5.

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	H ₂ O+	Summe
81,64	0,09	7,84	0,43	—	0,66	0,80	1,87	0,15	0,26	6,26	100,00
77,33	0,01	8,11	1,97	0,42	0,11	1,41	2,18	0,14	0,26	8,06	100,00

Wie sich aus diesen Analysenwerten entnehmen lässt, handelt es sich in der Probe 5 auch wieder nur um eine Vererzung des Porphyrs bei gleichzeitiger Entkalkung, wodurch eine relative Erniedrigung des Kiesel säuregehaltes verursacht worden ist. Die Proben 4a und 4b sind in der Tat als quarzitische Massen mit Eisenüberzügen aufzufassen, die allerdings noch insofern Beachtung verdienen, als es wahrscheinlich

Produkte einer künstlichen, primitiven Verhütung sind, wofür ihr Aussehen, als nämlich ein aus eckigen Quarzgangbruchstücken mit einer dünnen hämatitischen Erzmasse zusammengesintertes Material, spricht, so daß darauf geschlossen werden darf, daß die Detritatmassen nichts anderes als ein zusammengeschwemmtes Haldenmaterial darstellen, das nichts mit einem Verwitterungsprodukt des Granits oder eines anderen Gesteins zu tun hat. Zu einer so starken Eisenanhäufung wie in dem Zersetzungsvorprodukt des Quarzporphyrs vom Pöbeltal ist es, wie die Analyse der Probe 1 zeigt, hier aber nicht gekommen, weil wahrscheinlich eine zu starke Vermischung mit anderen Materialien stattgefunden hat. Für unsere Untersuchungen erweist es sich aber als besonders wertvoll, erkannt zu haben, daß die Eisenanreicherungen als Folge eines Vererzungsvorganges auf Spalten und Klüften des Granits hervorgegangen sind und damit das Produkt anderer Vorgänge als die der atmosphärischen Verwitterung sind, woraus geschlossen werden darf, daß in einem derartig in Mitleidenschaft gezogenen Gebiet, wie es das erzgebirgische ist, die aus dem Granit hervorgegangenen Aufbereitungsvorprodukte, die eine von der rezenten Verwitterungsart abweichende Beschaffenheit aufweisen, anderen, nämlich nichtatmosphärischen Einflüssen zuzuschreiben sind, und somit mehr Berechtigung haben, als Ausfluß postvulkanischer, hydrothermaler, pneumatolytischer Geschehnisse zu gelten.

Wenn solches nun auch für einige erzgebirgische Granitgebiete dargetan werden konnte, so besagt dieses nicht etwa, daß fossile Verwitterungsdecken diesem Gebiete durchaus fehlen, sondern höchstens nur, daß sie in den vorliegenden Untersuchungen der Verwitterung erscheinungen des Granits nicht nachgewiesen haben werden können. Auf anderen Gesteinen sind sie dagegen mit Sicherheit nachweisbar, wie z. B. auf paläozoischem Kalk und auf Gneis, worüber später zu berichten sein wird.

Demzufolge haben unsere vorliegenden Granitverwitterungsuntersuchungen erkennen lassen, daß im Gebiet des Erzgebirges zwar neben der rezenten Verwitterung ein auch von dieser abweichender Aufbereitungsvorgang zu beobachten ist, der seinem Chemismus nach einer fossilen Verwitterung zugeschrieben werden könnte, von dem es aber viel wahrscheinlicher anzunehmen ist, daß er aus dem Innern der Erde stammenden Zerstörungseinflüssen seine Entstehung verdankt. Während diese Schlußfolgerung volle Gültigkeit für die meisten von uns untersuchten Granitaufschlüsse besitzt, bedarf es aber im Fall des Aufschlusses von Oberschlema noch des endgültigen Nachweises, ob auch er lediglich von diesem Gesichtspunkt aus zu beurteilen ist. Dieses wird aber erst auf Grund weiterer sich anschließender Untersuchungen zu entscheiden möglich sein.

Chromerz.

Mitteilung aus der Versuchsanstalt Köln-Mülheim der Silika- und Schamotte-Fabriken Martin und Pagenstecher AG.

Von F. Caesar und K. Konopicky.

Mit 2 Abbildungen im Text.

Die rationelle Analyse.

Der Spinell-Grundkörper des Chromerzes wird von Magnesiumsilikaten wechselnder Menge und wechselnder Zusammensetzung begleitet [5] [6] [14]. Als begleitendes Mineral werden zumeist Olivin und Serpentin angeführt [3] [6] [8] [10], was damit übereinstimmt, daß Chromerz häufig als Einschluß in Olivinen und Pyroxenen auftritt, sowie ganz allgemein, daß Chromerz als eine der ältesten Ausscheidungen aus magnesiumoxydreichem Eruptivgestein angesehen wird [4] [5]. Ferner werden noch Chlorit [3] [13] [15] und Uvarovit [10] und in Ferrochromschlacken [9] Monticellit und Klinoenstatit als den Spinellgrundkörper begleitende Mineralien aufgeführt.

Die Silikate sind häufig als mit freiem Auge nicht sichtbare Gangart vorhanden [11]. Alle bisherigen Untersuchungen, sowohl die quantitative chemische Analyse als auch die mineralogische Feststellung der Silikate gestatten nur qualitative Aussagen, die leider zumeist noch dadurch unsicher sind, daß das FeO im Chromerz nicht bestimmt, sondern berechnet wurde. Wie entscheidend oft das Bild des formelmäßigen Aufbaues verschoben wird, wenn man statt eines berechneten FeO-Gehaltes den tatsächlichen Wert für FeO und Fe₂O₃ feststellt, haben wir in einer kürzlich erschienenen Arbeit hervorgehoben und hierbei auch darauf hingewiesen, daß der FeO-Gehalt des Chromerzes verhältnismäßig leicht und schon bei niedrigen Temperaturen (300° C) oxydiert werden kann, was von einer tiefgreifenden Änderung im ganzen Gefügeaufbau begleitet ist [19].

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, einen analytischen Weg zu finden, der es gestattet, die Silikate einwandfrei und vollständig vom Spinellgrundkörper zu trennen und so eine qualitative und

quantitative Festlegung von Grundkörper und begleitenden Silikaten zu ermöglichen.

Die Silikate unterscheiden sich von den Spinellen durch ihre größere Angreifbarkeit durch chemische Reagenzien. So werden durch geringe Mengen von Alkalien bzw. Alkalikarbonaten in erster Linie die Silikate zersetzt, was auch schon zur Reindarstellung der Chromerzgrundkörper herangezogen wurde [16]. Leider wird nicht nur der Spinell etwas angegriffen, sondern in wesentlichem Ausmaß hierbei das FeO oxydiert, so daß auf diesem Wege keine einwandfreien Aufklärungen zu erreichen sind.

Bei der Behandlung mit Säuren konnten wir an einen praktisch SiO_2 -freien Chromerz (0,6% SiO_2) feststellen, daß sowohl konzentrierte Schwefelsäure, als auch das neuerdings wieder von Th. Schauer [17] vorgeschlagene Gemisch von Schwefelsäure und Flußsäure [2] den Chromit stark angreifen, so daß Rückschlüsse über Zusammensetzung und Aufbau der begleitenden Silikate nicht statthaft sind. Auch Salzsäureauszüge, die der eine von uns [11] schon vor längerer Zeit durchführte, um Aufklärung über den Aufbau des Chromerzes zu erhalten, führten zu keinen befriedigenden Ergebnissen, da der Zusammenhang zwischen gelösten Mengen und Rückstand wegen der Unlöslichkeit mit Kieselsäure nicht eindeutig nachzuweisen war. Wohl ergaben weitere Versuche, daß sich Kieselsäure nach Behandlung mit Salzsäure in gleicher Weise wie bei der rationellen Analyse von Tonen durch Alkalikarbonate in Lösung bringen läßt, die Kieselsäure also den zersetzen Silikaten entspricht. Die so erhaltenen Werte waren aber zu schwankend, um quantitative Schlüsse zu gestatten. Wir versuchten daher, die Silikate durch reine kalte Flußsäure zu zersetzen, da wir festgestellt hatten, daß diese den Grundkörper des Chromerzes praktisch nicht angreift.

Das feinstgeriebene Chromerz wurde im Platintiegel über Nacht mit kalter, 20%iger Flußsäure digeriert. Dann wurde abfiltriert und sowohl die Zusammensetzung des Rückstandes als auch der Lösung festgestellt; zum Filtrieren wurden wachsüberzogene Gläser und Trichter verwendet. Bei diesen Versuchen hatten wir zunächst merkwürdige Schwierigkeiten, da es uns nicht gelang, konstante Rückstandswerte zu erhalten.

Bei einem Chromerz mit 7,2% Kieselsäure schwankten die Werte für die Rückstände zwischen 81% und 90%. Auch bei gleichzeitigem Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure zur Flußsäure waren die Ergebnisse ähnlich unsicher. Es fiel auf, daß die Rückstände immer viel zu hoch waren und daß außer Kieselsäure nur sehr wenig andere Oxyde gelöst wurden. Den Grund dafür fanden wir schließlich darin,

daß alle entstehenden Fluoride schwer löslich sind und auch in Salz- oder Schwefelsäure bei Gegenwart von Flußsäure nicht oder nur schwer gelöst werden. Da die Fluoride in Wasser nicht ganz unlöslich sind, fanden wir je nach der Menge des Waschwassers größere oder kleinere Rückstände. Wir konnten aber feststellen, daß sich die Fluoride bei Abwesenheit von Flußsäure in warmer, verdünnter Salzsäure ziemlich leicht auflösen und damit war das Arbeitsprinzip für die rationelle Untersuchung gegeben.

1 g feinstgeriebenes Chromerz wurde etwa 15 Stunden mit kalter 20%iger Flußsäure digeriert, durch ein gehärtetes Filter filtriert und ausgewaschen. Der Rückstand wurde mit dem Filter in demselben Platintiegel mit Salzsäure 1:1 ca. 1 Minute erhitzt, abgekühlt, filtriert und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Heißes Wasser verbot sich von selbst, da wir mit Wachstrichtern arbeiteten. Außerdem stellten wir fest, daß heißes Wasser ein Durchlaufen des Rückstandes durch das Filter bewirkte, wie ja überhaupt Chromerz sich schwierig filtrieren läßt. Die Flußsäure löst aus dem Filter etwas Zellulose auf, infolgedessen zerfällt das erste Filter beim Kochen mit Salzsäure restlos. Der Rückstand wurde geäugt und gewogen. Die Filtrate wurden zusammen in einer Platinschale zur Verjagung der Flußsäure mit Schwefelsäure eingedampft, geäugt, mit Bisulfat aufgeschlossen und im normalen Gang analysiert. Man erhält so die Werte für die Oxyde, welche an Kieselsäure gebunden sind. Der Chromerzgrundkörper wird bei diesem Verfahren kaum angegriffen.

Um die notwendigen Reaktionszeiten abzukürzen, haben wir eine Behandlung mit warmer Flußsäure versucht, und zwar so, daß wir das Erz mit Flußsäure auf dem Wasserbad zur Trockne eindampften, mit verdünnter Salzsäure kurze Zeit erhitzten, filtrierten und Rückstand im Filtrat wie oben weiter behandelten. Die Werte, die auf diesem Wege gefunden wurden, waren mit denen der Behandlung mit kalter Flußsäure vergleichbar, allerdings wurde durch die heiße Flußsäure das Chromerz selbst deutlich angegriffen.

Um die mit dem Flußsäureauszug gewonnenen Ergebnisse durch Werte zu stützen, welche auf einem anderen Wege erhalten wurden haben wir versucht, die unterschiedliche Lösungsgeschwindigkeit von Silikat und Chromit in konzentrierter Salzsäure auszunutzen.

Der Salzsäureauszug ist schon früher von einem von uns angewendet worden; während aber früher die Salzsäure einfach eingedampft wurde, haben wir jetzt die Methode insofern abgeändert, als wir, um die Bedingungen konstant zu halten, das Erz mit derselben Menge Salzsäure am Rückflußkühler erhitzten (Tab. 1).

Tabelle 1.

	1	2	3	4	8
	Stunden am Rückflußkühler gekocht				
Rückstand	86,7	85,4	84,2	83,5	82,4
Cr ₂ O ₃	1,0		1,1		1,6
Fe ₂ O ₃	0,9		0,9		1,3
Al ₂ O ₃	2,4		3,0		3,2
MgO.	5,5		7,1		8,4

Die Zahlen zeigen, daß die Auflösung des Silikates nach etwa 8 Stunden beendet ist, daß andererseits der Angriff auf den Chromerz-

Tabelle 2.
Chromerz aus Transvaal.

	Analyse	HF-Auszug	HCl-Auszug	Zusammensetzung des Grundkörpers (HF-Auszug)
Rückstand		98,2	95,1	
SiO ₂	0,6	0,6		
Fe ₂ O ₃	4,7	0,4	0,4	4,4
Al ₂ O ₃	17,7	0,3	0,7	17,8
Cr ₂ O ₃	49,0	0,3	1,9	49,9
FeO	19,1	0,9	0,9	18,7
MgO	9,2	0,2	0,5	9,2
CaO	—	—	—	
H ₂ O	—	—	—	
Summe	100,3	101,0	100,4	

In Molen umgerechnete Werte		
SiO ₂	0,0100	
Fe ₂ O ₃	0,0025	0,027
Al ₂ O ₃	0,0029	0,171
Cr ₂ O ₃	0,0020	0,320
	0,0074	0,518
FeO	0,125	0,253
MgO	0,0,50	0,225
	0,0175	0,478
	RO.R ₂ O ₃	RO/R ₂ O ₃ = 0,93
	+ RO.SiO ₂	

Tabelle 3.
Chromerz aus Rhodesien.

	Analyse	HF-Auszug	HCl-Auszug	Zusammensetzung des Grundkörpers (HF-Auszug)
Rückstand . . .		94,9	96,3	
SiO ₂	2,8	2,8		
Fe ₂ O ₃	3,3	0,1	0,2	3,4
Al ₂ O ₃	14,5	0,2	0,5	15,1
Cr ₂ O ₃	52,0	0,3	1,7	54,9
FeO	17,2	0,5	0,9	17,7
MgO	10,0	1,6	1,3	8,9
CaO	0,2	0,2	0,2	
H ₂ O	—	—		
Summe	99,8	100,6	101,1	

In Molen umgerechnete Werte		
SiO ₂	0,047	
Fe ₂ O ₃	—	0,020
Al ₂ O ₃	0,002	0,140
Cr ₂ O ₃	0,002	0,339
	0,004	0,499
FeO	0,007	0,232
MgO	0,040	0,210
CaO	0,004	—
	0,051	0,442
RO. SiO ₂		RO/R ₂ O ₃ = 0,89

grundkörper so gering ist, daß die Werte mit anderen verglichen werden können.

Im folgenden wurde für den Salzsäureauszug 8stündigtes Kochen eingehalten.

Unsere weiteren Untersuchungen führten wir an 4 Chromerzen verschiedener Herkunft durch, die in den folgenden Tabellen nach steigendem Kieselsäuregehalt geordnet sind. Die Herkunftsänder

Tabelle 4.

Chromerz aus Bulgarien.

	Analyse	HF-Auszug	HCl-Auszug	Zusammensetzung des Grundkörpers (HF-Auszug)
Rückstand	75,7	82,4	
SiO ₂	7,2	7,2		
Fe ₂ O ₃	4,8	—	0,3	6,3
Al ₂ O ₃	16,7	4,3	3,8	16,3
Cr ₂ O ₃	39,4	1,4	1,6	50,1
FeO	10,7	0,9	1,0	13,0
MgO	18,5	7,7	8,1	14,3
CaO	—	—	—	
H ₂ O	2,6	2,6	2,6	
Summe	99,9	99,8	99,8	

In Molen umgerechnet		
SiO ₂	0,120	
Fe ₂ O ₃	—	0,030
Al ₂ O ₃	0,042	0,121
Cr ₂ O ₃	0,009	0,251
	0,051	0,381
FeO	0,012	0,136
MgO	0,192	0,270
CaO	—	—
	0,204	0,406
H ₂ O	0,144	
	2MgO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ · 2aq + 3MgO · 2SiO ₂ · 2aq (Chlorit)	Ro/R ₂ O ₃ = 0,94

dieser Chromerze waren: Transvaal, Rhodesien, Bulgarien, Griechenland.

Die Zusammensetzung dieser Erze, deren HF- und HCl-Auszüge die Zusammensetzung der Rückstände und der begleitenden Silikate sowie die Molwerte gehen aus den folgenden Tabellen hervor. (Tab. 2—5.)

Tabelle 5.
Chromerz aus Griechenland.

	Analyse	HF-Auszug	HCl-Auszug	Zusammensetzung des Grundkörpers (HF-Auszug)
Rückstand . . .		49,8	62,4	
SiO ₂	14,6	14,6		
Fe ₂ O ₃	6,8	0,5	0,8	12,6
Al ₂ O ₃	12,3	7,5	7,8	9,6
Cr ₂ O ₃	30,7	1,9	3,1	57,6
FeO	7,3	1,2	1,5	12,2
MgO	20,9	16,9	17,4	8,0
CaO	—	—	—	
H ₂ O	7,3	7,3	7,3	
Summe	99,9	99,7	100,3	

Im Molen umgerechnete Werte		
SiO ₂	0,240	
Fe ₂ O ₃	0,003	0,039
Al ₂ O ₃	0,074	0,047
Cr ₂ O ₃	0,013	0,189
	0,090	0,275
FeO	0,017	0,085
MgO	0,422	0,100
CaO	—	—
	0,439	0,185
H ₂ O	0,400	
	Chlorit	RO/R ₂ O ₃ = 0,67

Zu der analytischen Durchführung der in den Tabellen niedergelegten Versuche wäre noch das Folgende auszuführen:

Der FeO-Gehalt wurde mit einem Vanadinpentoxyd-Schwefelsäuregemisch bestimmt [18] [20].

Der H₂O- und CO₂-Gehalt wurde durch Glühen im Sauerstoffstrom und Aufnahme im Chlorcalciumrohr und Kaliapparat in üblicher Weise festgestellt.

Eine Bestimmung des Glühverlustes ist nicht statthaft, da sich das Chromerz beim Glühen oxydiert, so daß man so für den Glühverlust unrichtige Ergebnisse erhält.

Vergleicht man die Ergebnisse, welche an den 4 vollkommen verschiedenen Chromerzen gewonnen wurden, so ist es gestattet, die folgenden Schlüsse zu ziehen:

1. Der Chromerzgrundkörper wird durch kalte Flußsäure praktisch nicht angegriffen, das begleitende Silikat aber vollständig zerstellt. Durch die kalte Flußsäure werden etwa 0,1% Chromspinell je Stunde gelöst.

2. Die Analyse der Lösung in kalter Flußsäure ergibt zusammen mit dem ursprünglichen SiO_2 -Wert die Zusammensetzung des begleitenden Silikats.

3. Durch kalte Flußsäure wird bei den meisten Chromerzen ein überraschend hoher Anteil an Al_2O_3 gelöst. Dieser Anteil stammt nicht, wie man fürs erste annehmen könnte, aus dem Chromerzgrundkörper, sondern aus dem Silikat.

Der hohe Al_2O_3 -Gehalt, als auch die formelmäßige Durchrechnung des Silikats zeigt, daß dieses zumeist als Chlorit oder ein dem Chlorit ähnliches Silikat bezeichnet werden kann.

4. Vergleicht man die Werte für den Auszug mit konzentrierter Salzsäure mit jenen für kalte Flußsäure, so erkennt man, daß durch konzentrierte Salzsäure wohl der Chromerzgrundkörper etwas stärker angegriffen wird, daß aber bezüglich der Menge des gelösten MgO und Al_2O_3 nahezu Gleichheit mit dem HF-Auszug besteht.

Der Aufbau des Chromerzes.

Die Versuche an den 4 verschiedenen Chromerzen ergaben ein eindeutiges Bild über den Aufbau des Silikates und des Grundkörpers. Es war natürlich wünschenswert, eine weitere Anzahl von Beispielen heranzuziehen, die in der Literatur schon vorliegen, um das Bild zu vervollständigen.

Die Vergleichsversuche mit Salzsäure zeigten, daß es durchaus gerechtfertigt ist, die Werte, welche man für MgO und Al_2O_3 beim Salzsäureauszug erhält, als Bestandteile des begleitenden Silikats anzusehen. Damit ist aber die Möglichkeit gegeben, die große Versuchsreihe, welche der eine von uns [11] vor Jahren durchführte, auszuwerten. In der folgenden Tabelle (Tab. 6) sind die seinerzeitigen Werte nochmals wiedergegeben und in der Abb. 1 die Ziffer für gelöstes MgO und Al_2O_3 gegenüber dem Gehalt an SiO_2 aufgetragen. Man erkennt deutlich, daß die Werte für gelöstes MgO und für SiO_2 gleichlaufend sind, und daß auch in den meisten Fällen ein ziemlich konstantes Verhältnis zwischen gelöstem MgO und Al_2O_3 gewahrt wird. Es bedeutet dies nichts anderes, als daß die handelsüblichen Chromerze

Tabelle 6.

	B	G	A	D	C	E	F
Glühverlust	1,9	1,1	1,3	1,4	0,8	1,9	0,6
SiO ₂	6,4	5,4	3,7	3,7	3,5	2,6	2,3
Al ₂ O ₃	20,6	10,1	19,2	17,3	24,7	13,0	16,1
Fe ₂ O ₃	18,2	18,6	22,6	21,1	15,3	22,6	17,6
Cr ₂ O ₃	38,8	50,6	38,7	41,3	40,0	48,0	48,6
MgO	15,5	16,2	15,0	18,2	18,2	12,3	16,0
Rückstand	86,8	92,8	92,0	92,3	94,5	89,3	94,3
(davon SiO ₂) . .	(6,4)	(5,4)	(3,7)	(3,7)	(3,5)	(2,6)	(2,3)
Al ₂ O ₃ + Cr ₂ O ₃ . .	3,8	0,9	2,5	2,2	0,8	1,6	1,6
Fe ₂ O ₃	1,8	1,1	0,9	0,9	0,8	4,3	1,0
MgO	5,7	5,1	3,3	3,4	2,9	3,0	2,2

B = Griechenland, G = Griechenland, A = Rußland, D = Türkei,
C = Griechenland, E = Rhodesien, F = Türkei

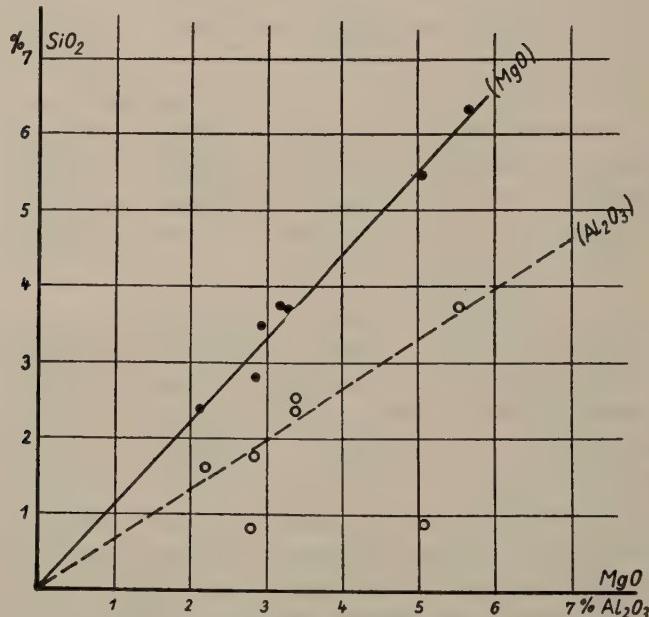


Abb. 1. Abhängigkeit des gelösten MgO und Al₂O₃ vom SiO₂-Gehalt im Chromerz. Werte nach F. Caesar (II).

zumeist von Chlorit und nur in wenigen Fällen von Serpentin begleitet werden, während andere Mineralien an Bedeutung zurücktreten.

Als durchschnittliche Zusammensetzung des Silikats im Chromerz kann man annehmen:

36,2 % MgO, 23,1 % Al₂O₃, 40,7 % SiO₂ (geglühte Substanz).

Interessant für uns war es, daß schon im Jahre 1868 bei Untersuchungen von schlesischen Chromerzen gefunden wurde, daß diese von einem wasserhaltigen Silikat begleitet werden, welches vorwiegend aus MgO , Al_2O_3 und SiO_2 besteht [1].

Um Mißverständnisse zu vermeiden, möchten wir aber nochmals ausdrücklich betonen, daß wir Durchschnittsmuster aus handelsüblichen Chromerzen und nicht mineralogisch einheitliche und besonders auffällige Stücke untersucht haben.

Wir stellen uns damit bewußt in Gegensatz zu der bisherigen Auffassung, glauben aber, daß sich ein einheitlicheres und geschlosseneres Bild über den Aufbau des Chromerzes gewinnen läßt, wenn man die Vorkommen als solche betrachtet und von einzelnen Aussageungen oder Kristallen absieht. Diese Anschauung wird dadurch gestützt, daß das griechische Chromerz mit dem hohen Anteil an Silikaten doch ein einheitliches Aussehen hatte.

Da bei handelsüblichen Chromerzen das Silikat in den meisten Fällen ähnlich dem Chlorit zusammengesetzt ist und da auch die Menge des Silikats gegenüber der Menge des Grundkörpers zurücktritt, ist es möglich, noch weitere Chromerzanalysen auszuwerten.

Besonders wertvoll in dieser Hinsicht erschienen uns die Analysen von McDowell-Robertson [3], welche eine große Anzahl typischer handelsüblicher Chromerze untersucht haben.

Im folgenden geben wir die von ihnen gefundenen Werte wieder, sowie die Werte nach Abzug von Chlorit der oben angegebenen durchschnittlichen Zusammensetzung (Tab. 7 und 7a).

Tabelle 7.

Nr.	1	2	3	4	5	6	7
SiO_2	1,5	6,2	3,1	5,1	9,5	6,4	14,0
Al_2O_3	15,0	12,5	11,0	3,8	8,3	8,0	8,3
Cr_2O_3	56,8	48,1	54,5	58,1	42,6	53,1	32,9
FeO	12,1	14,8	19,5	27,6	13,8	15,3	13,0
MgO	14,0	16,5	8,0	21,1	16,1	16,1	24,6
CaO	0,7	—	1,5	—	—	1,2	—
Al_2O_3	14,1	8,7	9,1	—	2,5	7,6	—
Cr_2O_3	56,5	46,8	53,8	57,0	40,6	51,7	29,9
FeO	11,9	13,9	19,1	26,9	12,5	14,4	11,0
MgO	12,9	9,9	6,0	—	11,1	10,3	9,8
Mol-%							
$Cr_2O_3 + Al_2O_3$. .	56	53	61	67	45	53	38
Fe_2O_3	9	13	18	33	13	13	15
MgO	35	34	21	—	42	34	47

1, 2 = Türkei, 3, 4 = Neu-Kaledonien, 5, 6, 7 = Quebec

Tabelle 7a.

Nr.	8	9	10	11	12	13	14
SiO_2	3,0	6,0	3,0	4,0	11,0	7,5	5,9
Al_2O_3	24,3	28,8	26,2	12,5	19,0	16,8	12,1
Cr_2O_3	40,7	33,2	39,5	52,7	34,5	42,5	48,4
FeO	16,6	14,6	15,8	14,2	14,2	15,0	14,4
MgO	14,9	(15,4)	15,8	15,5	20,5	16,5	14,2
CaO	—	—	—	0,5	0,8	0,9	—
Al_2O_3	22,5	25,1	24,4	10,1	12,3	12,2	8,5
Cr_2O_3	40,1	31,9	38,9	51,9	32,2	40,9	47,2
FeO	16,2	13,8	15,4	13,6	12,7	13,9	13,6
MgO	11,7	9,1	12,6	11,5	9,4	9,2	7,9
Mol-%							
$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$. . .	54	58	54	53	51	54	57
Fe_2O_3	13	13	12	12	13	14	14
MgO	33	29	34	35	36	32	29
<i>9, 10 = Kuba, 11, 12, 13 = Kalifornien, 14 = Rhodesien</i>							

Wir sind nun in der Lage zu prüfen, ob die Zusammensetzung des Chromerzkörpers willkürlich über einen weiten Bereich der Einzelkomponenten verteilt ist, oder ob die Grundkörper in den verschiedensten Lagerstätten als verwandt anzusprechen sind.

Um einen besseren Überblick zu erhalten, haben wir die Werte für MgO, Fe_2O_3 und $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ in das entsprechende Dreistoffdiagramm eingetragen. Da der FeO-Wert eines Chromerzes durch zufällige Oxydation bei Entstehung der Lagerstätten verändert werden kann, haben wir alle Werte auf Fe_2O_3 umgerechnet. Trägt man die Werte für den Grundkörper aus unseren Analysen und jenen von McDowell-Robertson im Dreistoffdiagramm auf (Abb. 2), so ist es erstaunlich, wie nahe die einzelnen Werte zusammenliegen. Es rechtfertigt dies wohl die Annahme, daß das Chromerz sich als erstes Erstarrungsprodukt einer Silikatschmelze gebildet hat, vermutlich als Schmelzpunktminimum im System FeO, MgO, Cr_2O_3 .

Bei dem weiteren Einfluß der Atmosphärierungen wurde das Silikat (Olivin, Augit oder Pyroxen) zu Chlorit oder Serpentin umgewandelt, die natürlich um so weiter vor sich gehen konnte, je mehr Silikate im Chromerz vorhanden waren.

Die Untersuchungen zeigten ja auch, daß nur SiO_2 -arme Chromerze nichthydratisierte Silikate enthalten.

Gebranntes Chromerz.

Es erschien uns interessant zu verfolgen, wie sich das Silikat des Chromerzes beim Brennen verändert.

Wir haben daher das Chromerz aus Bulgarien und Griechenland in einem Spinelltiegel bei SK 17 gebrannt und das gebrannte Pro-

dukt untersucht. Die Werte sind in den Tabellen 8 u. 9 wiedergegeben.

Verblüffend sind die Ergebnisse beim Chromerz aus Bulgarien, bei welchem im gebrannten Produkt die Kieselsäure ungebunden vorhanden ist. Dieses Ergebnis wird durch den Aufbau des gebrannten Chromerzes aus Griechenland bestätigt, da sich bei diesem trotz des höheren MgO-Gehaltes nur ein sehr MgO-armes Silikat bildete.

Es ist jedenfalls eindeutig festzustellen, daß die beim Brennen durch die Oxydation der FeO freiwerdenden Sesquioxide das MgO

a—g Werte n. Caesar (11).

I—V Werte n. Konopicky-Caesar (19).

i—r Werte n. McDowell-Robertson (3).

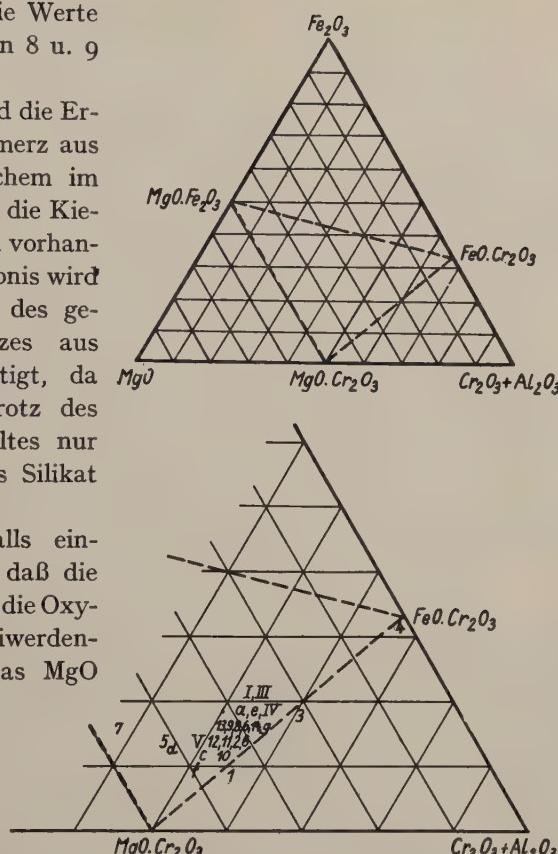


Abb. 2. Zusammensetzung des Chromerz-Grundkörpers.

Tabelle 8.
Geglühtes Chromerz (Bulgarien)

	Analyse	HF-Auszug	HCl-Auszug	Zusammensetzung des Grundkörpers (HF-Auszug)
Rückstand . . .		91,4	95,8	
SiO ₂	7,3	7,3	—	
Fe ₂ O ₃	14,0	0,3	0,9	15,0
Al ₂ O ₃	17,0	0,2	1,0	18,4
Cr ₂ O ₃	40,0	0,2	1,3	43,6
FeO	2,7	—	0,1	3,0
MgO	18,8	0,5	0,4	20,0
CaO	—	—	—	
Summe	99,8	99,6	99,5	

In Molen umgerechnet		
SiO ₂	0,122	
Fe ₂ O ₃	0,002	0,094
Al ₂ O ₃	0,002	0,180
Cr ₂ O ₃	0,001	0,287
	0,005	
FeO	—	0,042
MgO	0,012	0,500
	0,012	
SiO ₂		RO/R ₂ O ₃ = 0,97

Tabelle 9.

Geglühtes Chromerz (Griechenland)

	Analyse	HF-Auszug	HCl-Auszug	Zusammensetzung des Grundkörpers (HF-Auszug)
Rückstand . . .		74,6	85,1	
SiO ₂	15,6	15,6		
Fe ₂ O ₃	12,8	0,4	2,0	16,6
Al ₂ O ₃	13,1	0,8	1,6	16,5
Cr ₂ O ₃	32,8	0,8	3,2	43,0
FeO	2,8	0,5	0,5	3,1
MgO	22,3	6,8	7,7	20,8
CaO	—	—	—	
Summe	99,4	99,5	100,1	

Umgerechnet in Molen		
SiO ₂	0,260	
Fe ₂ O ₃	0,003	0,104
Al ₂ O ₃	0,008	0,162
Cr ₂ O ₃	0,005	0,283
	0,106	0,549
FeO	0,007	0,043
MgO	0,170	0,520
	0,177	0,563
Pyroxene		RO/R ₂ O ₃ = 1,03

des Silikats an sich binden und so neben dem neuen Spinellkörper Kieselsäure oder MgO-arme Silikate auftreten.

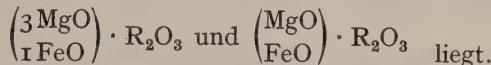
Zusammenfassung.

1. Kalte Flußsäure zersetzt die Silikate des Chromerzes ohne den Grundkörper in merklichem Maße anzugreifen. Auf diese Reaktion läßt sich eine rationelle Analyse des Chromerzes aufbauen. Durch mehrstündige Behandlung mit konzentrierter Salzsäure wird ebenfalls das Silikat vollständig zersetzt.

2. Chromerze verschiedener Herkunft wurden genauestens analytisch untersucht und deren rationelle Analyse durchgeführt.

3. Die meisten Silikate der handelsüblichen Chromerze haben eine dem Chlorit ähnliche Zusammensetzung. Serpentinartige Silikate sind seltener, während alle übrigen Begleitminerale in ihrer Häufigkeit zurücktreten.

4. Der Grundkörper des Chromerzes hat in den meisten Fällen eine Zusammensetzung, welche zwischen dem Verhältnis



5. Beim Brennen des Chromerzes wird das FeO zu Fe_2O_3 oxydiert. Die freiwerdende Sesquioxide ($\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) binden das MgO der Silikate, so daß nach dem Brand wieder ein Spinellkörper vorliegt, während die Silikate MgO-arm oder sogar praktisch MgO-frei sind.

Literaturverzeichnis.

1. Bock, C. M., Dissertation, Breslau 1868. — 2. Ibbotson, F. and Brearley, H., Chem. News 82, 209 (1900). — 3. McDowell, S. Sp. and Robertson, H. S., J. amer. Soc. XV (4), 865—887 (1935). — 4. Rosenbusch, H. und Mügge, O., Mineralogie (1927). — 5. Niederleuthner, R., Unbildsame Rohstoffe ker. Massen 493 (1928). — 6. Doelter, R., Handbuch der Mineralchemie 680—696 (1929). — 7. Fisher, L. W., The amer. Mineralogist 341—357 (1929). — 8. Lavino, E. J. & Co. (Erf. G. E. Seil), DRP. 676006 (Priorität 1932). G. E. Seil, Penn. Staate Coll. Min. Ind. Explor. Sta. Bull. Nr. 14, 40 (1934). — 9. Toropow, N. A., Trudy Petrograf Inst. Akad. Nauk 6, 435—442 (1934). — 10. Parmelee, C. W. and A., Ally. Am. Cer. Soc. XV (4), 213—225 (1935). — 11. Caesar, F., Ber. DKG. 16, 515—520 (1935). — 12. Chesters, S. H. and Parmelee, C. W., J. amer. Soc. 96—100 (1935). — 13. Hießleitner, G., Berg- u. Hüttenm. Jahrb. 85, U 3/4, 338—345 (1937). — 14. Koeppel, C., Ff. Baustoffe (1938). — 15. Leonidas, E. and Zamfirescu, Inst. Geol. Rom Stud., techn. econom., Ser. B, 12 1—31 (1939). — 16. Trostel, L. J., J. amer. Soc. 22 (2), 46 (1939). — 17. Schauer, Th., Tonind. Z. Nr. 61, 701/702, Nr. 63, 724/725 (1939). — 18. Caesar, F. und Konopicky, K., Ber. DKG. 20, 362—366 (1939). — 19. Konopicky, K. und Caesar, F., Ber. DKG. 20, 367—373 (1939). — 20. Konopicky, K. und Caesar, F., Ber. DKG. 21 (1940).

Untersuchungen an Basaltgläsern.

Von Hans-Jürgen Hoppe.

I. Einleitung: Bildungsbedingungen und Nomenklatur von Basaltgläsern.

Bei vulkanischen Ergüssen an der Erdoberfläche erstarren basaltische Magmen in den meisten Fällen in Form von Basalten, die fast vollkommen kristallisiert sind. Basaltische Schmelzen haben im Vergleich zu den kieselsäurericherem eine geringe Viskosität, d. h. eine hohe Kristallisationsgeschwindigkeit und neigen daher wenig zur Glasbildung. Basaltische Gläser können sich also nur bei starker Abkühlung bilden. Als Bildungsmöglichkeiten kommen folgende in Frage: Abkühlung des Magmas 1. durch Wasser (Seen und Meere) oder Eis (bzw. Eiswasser), 2. durch Luft, besonders bei vulkanischer Asche, Lapilli oder Bomben. 3. Wirkt bei Ganggestein (Diabasen) auch die Abkühlung durch das Nebengestein ein. Differentiationsvorgänge in der Schmelze und das Aufschmelzen von Fremdstoffen können ebenfalls zur Bildung von Basaltgläsern führen.

Die Basaltgläser bestehen aus einer glasigen Grundmasse, in der sich häufig Einsprenglinge von Olivin, Plagioklas, Augit, seltener Erz befinden, die sich schon in der Schmelze vor dem eigentlichen Lavaerguß gebildet haben. Wegen ihrer scheinbaren Homogenität wurden die Basaltgläser früher als Minerale aufgefaßt und so mit verschiedenen Namen wie Tachylit, Hyalomelan, Hydrotachylit und Sideromelan bezeichnet.

Der Name Tachylit wurde im Jahre 1826 von Breithaupt [1] einem Material gegeben, das beim Sesebühl in der Nähe von Göttingen vorkommt. Es hat Glasglanz. Die Farbe ist bräunlich bis schwarz. Die Härte liegt zwischen Orthoklas und Quarz. Das spez. Gew. ist 2,50—2,54. Die Benennung Tachylit soll die leichte Schmelzbarkeit vor dem Lötrohr andeuten. Die Zusammensetzung ist folgende: SiO_2 55,7, Al_2O_3 12,4, FeO 13,0, CaO 7,3, MgO 5,9, Na_2O 3,9 K_2O 0,6, H_2O 2,7.

Im Jahre 1847 wurde der Name Hyalomelan (= dunkles Glas) für ein bei Bobenhausen gefundenes Material eingeführt [2]. Es

bestehen jedoch keine wesentlichen Unterschiede zwischen dem Hyalomelan von Bobenhausen und dem Tachylit vom Sesebühl. Daher wurde dann im Jahre 1872 der Begriff Hyalomelan von Rosenbusch [3] neu definiert. Dieser bezeichnet als Hyalomelan basaltische Gläser, die in Säuren unlöslich sind, zum Unterschied von den löslichen Tachyliten. Da jedoch eine völlige Unlöslichkeit nicht vorhanden ist, hat man die Bezeichnung Hyalomelan bald völlig fallen lassen.

Den Namen Sideromelan gab im Jahre 1853 Sartorius von Waltershausen [4] dem äußerlich obsidianähnlichen Glas, das er in Palagonittuffen auf Sizilien und Island fand.

In der neuesten Zeit haben Peacock und Fuller [5] die Basaltgläser in Sideromelan und Tachylit unterteilt: Als Sideromelan bezeichnen sie die im Dünnschliff klar durchsichtigen, sog. ideal basaltischen Gläser, die durch äußerst schnelle Abkühlung basaltischer Magmen (z. B. bei submarinen und subglazialen Ergüssen) gebildet werden. Als Tachylite bezeichnen sie die dunkelbraunen bis fast opaken Gläser, wie sie besonders von Diabasgängen im Kontakt mit dem Nebengestein gebildet werden (z. B. Sordawalit).

II. Messungen an Basaltgläsern.

Außer durch Farbe und Durchsichtigkeit sind die natürlichen Gläser noch durch Lichtbrechungsindex (n) und Dichte (d) gekennzeichnet. In einer Untersuchung über die Beziehung der physikalischen Eigenschaften von natürlichen Gläsern zu ihrer chemischen Zusammensetzung macht W. O. George [6] auch einige Angaben über Basaltgläser. Für ein Basaltglas (Nr. 39) vom Kilauea, Hawaii, gibt er folgende Daten: $d = 2,894$, $n = 1,612$, für ein anderes vom Ätna: $d = 2,903$ und $n = 1,610$. Die Zusammensetzung dieser Gläser ist jedoch nur aus mehreren Analysen von Basalten des Kilauea bzw. des Ätna geschätzt. Auch für eine Anzahl isländischer Sideromelane ergibt sich nach Peacock [7] eine Lichtbrechung von $n = 1,610 \pm 6$. Höhere Brechungssindizes sind bisher nur ganz vereinzelt gefunden worden. Die gemessenen Dichten gehen bis 2,90. Im folgenden werden einige Basaltgläser mit neueren Analysen in ihren Eigenschaften beschrieben. Die angeführten Gläser enthalten nur sehr wenig Kristalle.

1. Sideromelan von Portella di Palagonia. Analytiker: Hoppe.
2. Lava aus dem Krater des Halemaumau, Kilauea, entnommen (1911). Analytiker: Ferguson [8].
3. Peléshaar. Zweieinhalf Meilen südwestlich von Halemaumau, Kilauea (1920). Analytiker: Washington [8].

Nr.	1 %	2 %	3 %	4 %	5 %	6 %	7 %
SiO ₂	51,9	49,74	49,21	50,63	49,80	49,73	50,5
TiO ₂	1,6	2,49	2,75	3,33	2,83	2,51	2,2
Al ₂ O ₃	14,7	12,36	12,93	13,08	13,87	14,80	13,6
Fe ₂ O ₃	1,6	1,64	1,76	1,09	1,84	3,10	4,5
FeO	8,6	10,08	9,28	10,10	12,38	11,53	11,0
MnO	Sp.	0,14	0,08	0,12	0,16	0,15	Sp.
MgO	8,7	8,83	7,42	7,44	4,92	4,92	6,1
CaO	10,4	10,88	11,27	11,38	9,75	9,55	10,1
Na ₂ O	2,6	2,45	2,64	2,36	3,17	2,86	1,6
K ₂ O	0,4	0,55	0,59	0,47	0,55	0,52	0,6
H ₂ O ⁺	0,2	0,17	0,74	0,15	0,44	0,40	0,45
H ₂ O ⁻	0,16	0,05	0,08	0,08	0,07	0,08	0,05
Sa.	100,86	100,08 ¹⁾	99,96 ¹⁾	100,56 ¹⁾	100,01 ¹⁾	100,28 ¹⁾	100,70
d . .	2,779 ± 1	2,851	2,850	2,859			2,982 ± 1
n . .	1,586 ± 1	1,605	1,605	1,603	1,610	1,610	1,652 ± 1

4. Pahoehoe-Lava vom Mauna Iki, Kilauea (1920). Analytiker: Washington [8].
5. Asche vom Vatnajokull, Papey (6. Oktober 1922). Analytiker: Barth [9].
6. Asche vom Vatnajokull, Papey (2. April 1934). Analytiker: Barth [9].
7. Basaltglas vom Hrafntinnuhryggur, Island. Analytiker: Hoppe.

Der Sideromelan von Portella di Palagonia (Nr. 1) wurde von Herrn Prof. Correns in den dortigen Palagonittuffen gefunden. Das im Dünnschliff mit gelbgrüner Farbe durchsichtige Material enthält etwa 5% an Einsprenglingen von Olivin und Plagioklas. d = 2,779, n = 1,586.

Die Basaltgläser (Nr. 2 und 3) vom Halemaumau sind in der Durchsicht von gelbbräunlicher Farbe. Sie enthalten nur wenig Einsprenglinge von Olivin und Labradorit. Chemisch sind gegenüber dem Sideromelan von Portella di Palagonia im wesentlichen folgende Unterschiede vorhanden. Die stark lichtbrechenden Komponenten FeO und TiO₂ sind um je 1% erhöht, während SiO₂ und Al₂O₃ um je 2% erniedrigt sind. Dies wirkt sich in einer Erhöhung von n um 0,02 und von d um 0,07 aus.

Die glasige Pahoehoe-Lava (Nr. 4) vom Mauna Iki unterscheidet sich chemisch und physikalisch nur geringfügig von Nr. 2 und Nr. 3 und enthält wie diese nur geringe Mengen von Kristallen.

¹⁾ Einschließlich P₂O₅, Cl, S, Cr₂O₃, V₂O₃, NiO, SrO usw.

Die Aschen vom Vatnajokull bestehen aus einem im Dünnschliff bräunlich durchsichtigen Glase (Nr. 5 und 6), das 1% Plagioklas und Spuren von Olivin enthält. Die Erhöhung der Lichtbrechung gegenüber Nr. 2 und Nr. 3 beruht auf dem 3% höheren Gehalt an FeO bzw. Fe_2O_3 , der den Verlust an CaO und MgO ersetzt. Die Dichte ist noch nicht bestimmt worden.

Völlig aus der Reihe springt das Basaltglas (Nr. 7) vom Hrafnthinnuhryggur, das die oberste Schicht einer an der Luft erstarrten feinporenigen Basaltlava bildet. Das Handstück wurde von Herrn Prof. Trautz gesammelt. Aus der Veränderung im Chemismus gegenüber Nr. 5 und 6 würde man auf eine Lichtbrechung von höchstens $n = 1,620$ schließen. Tatsächlich ist die Erhöhung von n nicht 0,010 sondern 0,042. Auch die Dichte von 2,982 ist sehr hoch. Im Gegensatz zu den Gläsern Nr. 1—6 ist Nr. 7 nur in sehr dünnen Splittern mit dunkelbrauner Farbe durchsichtig. Nach diesen Tatsachen mußte auf einen grundsätzlichen Unterschied zwischen den Gläsern Nr. 1—6 und Nr. 7 geschlossen werden.

Die röntgenographische Untersuchung nach der Debye-Scherer-Methode ergaben bei den Gläsern Nr. 1 und Nr. 7 folgendes: Das Sideromelanglas von Portella di Palagonia ergab ein für echte Gläser typisches Diagramm. Um den Primärstrahl herum liegt ein amorpher Ring. Im größeren Abstande folgen dann nur ganz wenige breite Linien. Das Basaltglas vom Hrafthinnuhryggur dagegen zeigte ein normales Röntgendiagramm mit etwa 25 durchaus scharfen Linien, die sich mit dem Feldspatdiagramm in Übereinstimmung bringen ließen. Nur die ersten drei Indifferenzen des Feldspates fehlen (durch Streuschwärzung verdeckt?).

Ähnliche Verhältnisse wurden auch bei einem Diabasglas von Kirajalalandet, Finnland, gefunden, das Prof. Correns von einer Exkursion mit Prof. Hausen, Åbo, mitgebracht hat. Dieses Glas tritt hier als eine etwa 4 mm dicke Randfazies eines Diabasganges im Kontakt mit Granit auf. Nur in ganz dünnen Splittern ist es braun durchscheinend. Die Lichtbrechung wurde zu $1,677 \pm 3$ bestimmt. Sie liegt noch höher als bei Nr. 7, was auf die noch stärker basische Zusammensetzung zurückzuführen ist. Eine rohe Analyse des Glases ergab folgende Werte:

SiO_2	= 46,1
TiO_2	= 3,9
Al_2O_3	= 15,3
Fe_2O_3	= 19,8 (Gesamteisen)
MgO	= 5,4
CaO	= 8,7
				(99,2)

Die Linien des Debye-Scherrer stimmten sehr gut mit den Feldspatlinien überein. Nur die innerste Feldspatinterferenz fehlte.

In beiden Fällen wurde röntgenographisch nur Feldspat nachgewiesen. Die Grenze der röntgenographischen Nachweisbarkeit für eine Komponente liegt etwa bei 10 % des Gesamtgehaltes. Es können im vorliegenden Falle also noch Mineralien (z. B. Augit, Olivin, Hornblende und Erz) vorhanden sein, deren Konzentration unterhalb dieser Grenze liegt. Für das Vorhandensein von submikroskopischen Erzkeimen spricht die geringe Durchsichtigkeit des Glases (siehe Peacock [10] S. 74 „This mode of formation results in . . . the inhibition of ore-separation producing the characteristic translucency“). Auch die qualitative nachgewiesene wesentlich geringere Löslichkeit des Eisengehaltes in Salzsäure bei diesen Gläsern gegenüber dem Sideromelan (Nr. 1) wäre durch das Vorhandensein von kristallinem und daher schwerer löslichem Erz leicht zu erklären.

Die Größe der röntgenographisch nachgewiesenen Feldspatkeme läßt sich auf etwa $1/10 \mu$ bis $1/100 \mu$ schätzen, da sie einerseits submikroskopisch sind, andererseits aber keine Verbreiterung der Röntgeninterferenzen nachzuweisen ist. Die chemische Zusammensetzung des Feldspates läßt sich aus der Debye-Scherrer-Aufnahme nicht entnehmen. Auf Grund der Analyse kann es sich jedoch nur um einen anorthitreichen Plagioklas handeln.

Wie wirkt sich nun eine solche Feldspatausscheidung auf die Eigenschaften des Glases aus? Die Basalte bestehen im wesentlichen aus Plagioklas und Augit, die mengenmäßig fast gleich sind und je etwa 40—50 % betragen. Olivin und Erz bilden den Rest. Kristallisiert nun die Plagioklaskomponente des Glases aus, so nimmt der Rest immer mehr die Zusammensetzung eines Augits an. Die Lichtbrechung eines solchen Basaltglases muß durch das Verschwinden des Einflusses der niedrig lichtbrechenden Plagioklasglaskomponente immer mehr zunehmen und sich der des reinen Augitglases nähern. Die Zusammensetzung des Augitglases entspricht der eines Pigeonits. Da derartige eisenreiche Augite eine hohe Lichtbrechung (bis 1,70) haben, kann die Lichtbrechung der Augitgläser Werte bis zu 1,680 erreichen.

Diese strukturellen Veränderungen müssen auch Einfluß auf die Dichte der Gläser haben. An Stelle des leichten Plagioklasglases treten Plagioklaskristalle, die ein höheres spez. Gew. haben. Die Ausscheidung der Feldspatkristalle führt also zu einer höheren Dichte des gesamten Glases.

III. Zusammenfassung.

Von 7 Basaltgläsern werden chemische und physikalische Meßwerte angegeben. Ein Basaltglas, das wegen seiner hohen Lichtbrechung $n = 1,652 \pm 1$ und Dichte $d = 2,982 \pm 1$ auffällt, wird röntgenographisch untersucht. Es wird nachgewiesen, daß die röntgenographisch ermittelten strukturellen Veränderungen (Bildung von submikroskopischen Plagioklaskristallen) zu einer Erhöhung der Lichtbrechung und Dichte geführt haben. Bei einem Diabasglas mit $n = 1,677 \pm 3$ werden diese Ergebnisse bestätigt.

Die Arbeit wurde im mineralogisch-petrographischen Institut der Universität Rostock ausgeführt. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für ihre Unterstützung.

Literaturverzeichnis.

1. Breithaupt, „Tachylit, sehr wahrscheinlich eine neue Mineralspezies“. Kästners Archiv für die gesamte Naturlehre VII, 112 (1826). — 2. „Hyalomelan“. Hausmanns Handbuch der Mineralogie II, 1, 545 (1847). — 3. Rosenbusch, Petrographische Studien an den Gesteinen des Kaiserstuhls. Neues Jahrbuch für Mineralogie 1872. — 4. W. Sartorius von Waltershausen, Über die vulkanischen Gesteine in Sizilien und Island und ihre submarine Umbildung. S. 202, 1853. — 5. M. A. Peacock und R. E. Fuller, Chlorophæit, Sideromelan and Palagonit from the Columbia River Plateau. American Mineralogist 13 (1928). — 6. W. O. George, The relation of the physical properties of natural glasses to their chemical composition. The Journal of Geology 32 (1924). — 7. M. A. Peacock, „The petrology of Iceland I. — The basic tuffs.“ Trans. R. Soc. Edinburgh I, 55 (1926). — 8. H. S. Washington, Petrology of the Hawaiian Islands, III. Kilauea and general Petrography of Hawai. The American Journal of Science VI, 338—367 (1923). — 9. T. F. W. Barth, Volcanic Ash from Vatnajokull. Norsk geologisk tidsskrift 17, 31—38 (1937). — 10. wie 7, S. 74.
-

Neue Ergebnisse der Lumineszenzanalyse an Mineralien mit organischen Beimengungen in ihrer geochemischen Bedeutung.

Von **Herbert Haberlandt**, Wien.

Zusammenfassung: In Anschluß an die Fluoreszenzanalyse eines porphyrinhaltigen Kalkspates im ultravioletten Lichte werden verschiedene Kalkspat- und Aragonitvorkommen (in Paragenese mit Schwefel) mit roter Fluoreszenz, ferner solche Vorkommen mit weißlicher Fluoreszenz und grüner Phosphoreszenz untersucht und ihr Lumineszenzverhalten auf Beimengungen verschiedener organischer Substanzen zurückgeführt. Es wird eine Methode angegeben, wonach die Fluoreszenz von Lösungen der natürlichen Karbonate im ultravioletten Lichte untersucht wird und durch Ausschütteln der fluoreszierenden organischen Verunreinigungen mit bestimmten Lösungsmitteln in vielen Fällen eine Bestimmung des Charakters dieser Verbindungen möglich ist.

Auf diese Weise und auf Grund von Erhitzungsversuchen wird bei verschiedenen Mineralien eine organische Beimengung festgestellt, welche die Lumineszenz bedingt. Ferner wird bei den, hauptsächlich Kohlenwasserstoffe enthaltenden Mineralien Idrialit und Curtisit die Fluoreszenz verglichen und eine weitgehende Übereinstimmung gefunden.

Kalkspat- und Aragonitvorkommen mit roter Fluoreszenz und grüner Phosphoreszenz.

Im Anschluß an die Untersuchung eines rosenroten Kalkspates von Deutsch-Altenburg, dessen prächtig karminrote Fluoreszenz¹⁾ auf einen Gehalt an Porphyrrinkomplexen zurückgeführt werden konnte [1], wurde eine größere Anzahl bestimmter Kalkspat- und Aragonitvorkommen in paragenetischer Verbindung mit Schwefel ausfindig ge-

¹⁾ Nicht zu verwechseln mit dieser Fluoreszenz ist eine mehr ziegelrote, wie sie bei manchen manganhaltigen Kalkspaten (z. B. von Kapnik in Ungarn) auftritt. Bei dem hier untersuchten Aragonit von Girgenti konnte auch spektrographisch von mir kein Mangan nachgewiesen werden.

macht, die im filtrierten ultravioletten Lichte einer Quarz-Quecksilberlampe (Hanau) eine helle morgenrote bis himbeerrote Fluoreszenz und außerdem eine mehr oder minder ausgeprägte grünliche Phosphoreszenz aufweisen.

Das Fluoreszenzspektrum, das mit einem lichtstarken Lumineszenzspektroskop der Firma Schmidt & Haensch beobachtet wurde, zeigte bei folgenden Vorkommen einen schmalen dunklen Absorptionsstreifen bei etwa $612-620\text{ m}\mu$ und einen undeutlichen bei 585 bis $595\text{ m}\mu$ innerhalb einer hellen Fluoreszenzbande von der Lage: 590 bis über $660\text{ m}\mu$.

Kalkspat — weiße Skalenoeder und Aragonit — farblose, seltener bräunliche oder bläuliche Wendezwillinge mit Schwefel von Grgenti in Sizilien¹⁾. Aragonit (Wendezwillinge) mit Schwefel von Raccalmuto und Solfo, Sizilien. Kalkspat-Skalenoeder auf Schwefel von Caltanissetta in Sizilien.

Kalkspatrhomboeder mit Schwefel von Swosowice bei Krakau und von Dzwiniacz bei Solotwina in Galizien.

Kalkspat mit Schwefel von Jabal Hibbarah, Süd-Mossul im Irak.

Bei einer Aragonitstufe von Raccalmuto und besonders bei einer bläblau gefärbten Aragonitkristalldruse (Wendezwillinge) aus der Sammlung des Wiener Naturhistorischen Museums tritt schon im gewöhnlichen Lichte ein dunkler Absorptionsstreifen bei etwa 618 bis $632\text{ m}\mu$ bei spektroskopischer Beobachtung in Erscheinung. Bei einigen Stücken, so insbesondere bei dem Kalkspat von Dzwiniacz ist deutlich zu erkennen, daß die Fluoreszenz nicht dem Kalkspat oder Aragonit selbst zuzuschreiben ist, sondern einer Verunreinigung, die hauptsächlich in der nächsten Umgebung größerer Schwefeleinschlüsse in den Karbonatmineralien eingelagert erscheint. Dabei ist die Einlagerung manchmal ziemlich gleichmäßig, manchmal auch recht ungleichartig erfolgt.

Verschiedene Kalzitstufen mit Schwefel von Conil bei Cadix in Spanien zeigen eine schwach rosa bis rötlichgelbweiße Fluoreszenz mit grünem Nachleuchten, ohne daß eine deutliche Absorption im Spektrum kenntlich ist. Abweichend verhalten sich Kalkspatkristalle mit Schwefel von Perticara bei Sinigaglia in der Romagna, die im ultravioletten Lichte bräulichgelb fluoreszieren und grün nachleuchten. Farblose kleine Kalkspatrhomboeder auf Schwefel mit weißen Cölestinkristallen von Grgenti in Sizilien zeigen ebenfalls eine abweichende weißliche Fluoreszenz mit grünem Nachleuchten. Die Cölestinkristalle auf dieser Stufe fluoreszieren weißlichlila und leuchten nach.

¹⁾ Bei einem Aragonitdrilling von Grgenti wurde schon von E. Engelhardt (1912) ein dunkler Streifen mit dem Maximum bei etwa $585\text{ m}\mu$ im ultravioletten Fluoreszenzspektrum beobachtet (vgl. Schrifttum [4]).

Die wirksame Beimengung bei den rotfluoreszierenden Vorkommen dürfte aller Wahrscheinlichkeit organischer Natur sein, da die Lumineszenz durch Erhitzung irreversibel zerstört werden kann und auch die Absorptionsstreifen auf keine anorganische Verbindung zurückgeführt werden können. Leider war es nicht möglich, diese strukturellen Eigentümlichkeiten der Spektren auf Aufnahmen festzuhalten, die in dankenswerter Weise von Frau Dozent Dr. B. Karlik im Wiener Institut für Radiumforschung und von Frau Dr. Fr. Pruckner im organisch-chemischen Institute der Technischen Hochschule in München durchgeführt wurden. Das Fehlen der Absorptionsstreifen auf den Aufnahmen trotz ausreichender Belichtungszeit ist nur dann verständlich, wenn man annimmt, daß die Dispersion der verwendeten Spektrographen bereits zu groß ist und diese Erscheinung nur mit einem Spektroskop kleiner Dispersion kenntlich ist. Immerhin zeigen die Aufnahmen von Fr. Pruckner deutlich den Unterschied zwischen den Fluoreszenzspektren zweier sizilianischer Aragonite einerseits und des roten Kalkspates von Deutsch-Altenburg andererseits. Auch das Absorptionsspektrum im gewöhnlichen Lichte ist ein ganz anderes. Während an der Porphyrinnatur des Farbstoffes des Kalkspates von Deutsch-Altenburg nicht zu zweifeln ist, obzwar im Institut von Prof. Dr. H. Fischer in München eine genauere Identifizierung infolge der zu geringen Menge des enthaltenen Farbstoffes nicht gelang¹⁾, kann in bezug auf die Zusammensetzung der organischen Beimengungen der vorliegenden Kalkspate und Aragonite von Sizilien nichts Sichereres ausgesagt werden, da die Menge derselben noch geringer sein dürfte, als im Kalkspat von Deutsch-Altenburg.

Bemerkenswert erscheint in allen beobachteten Fällen das Zusammenvorkommen mit Schwefel und mit Erdöl bzw. mit Kohlenwasserstoffen, die nach Fr. Ahlfeld [2] bei der Entstehung der Schwefellagerstätten eine reduzierende Wirkung ausüben sollen.

Da bei der Bildung von Schwefellagerstätten — auch bei den sizilianischen — die Mitwirkung von Schwefelbakterien [3] angenommen wird, wäre auch zu erwägen, inwieweit diese, z. T. chlorophyllartige Stoffe enthaltenden Organismen, für das Auftreten der roten Fluoreszenz der oben angeführten Aragonite und Kalkspate verantwortlich zu machen sind. Auf Grund der bisherigen Beob-

¹⁾ Nach freundlicher brieflicher Mitteilung von Prof. Dr. H. Fischer und Frau Dr. Fr. Pruckner wurde im Organisch-chemischen Institute in München durch Herrn Libowitzky ein Porphyrin isoliert, das trotz großer Sorgfalt bei der Aufarbeitung beim Belichten rasch zerstört wird, so daß das Fluoreszenzspektrum schwer oder gar nicht aufgenommen werden kann. Die gesamte Farbstoffmenge des roten Kalkspates ist leider so gering, daß eine Kristallisation mit den bisherigen Methoden nicht zu erwarten ist.

achtungen geht jedenfalls mit Sicherheit hervor, daß eine Reihe geochemisch sehr ähnlicher Vorkommen durch das gleiche Fluoresenzspektrum charakterisiert sind.

Bei der Kalkspatstufe aus dem Irak handelt es sich um ein Bohrkernbruchstück aus 386 m Tiefe einer Bohrung auf Erdöl und auch bei den galizischen Vorkommen befinden sich Erdöl-führende Horizonte in nächster Nähe. Von dem Bereich der sizilianischen Schwefellagerstätten ist ein kleines Erdölvorkommen aus der Grube Campofranco bei Girtgenti von Fr. Ahlfeld [2] angegeben, das nach einer Mitteilung von Prof. Bernauer wahrscheinlich durch einen Grubenbrand aus geschmolzenem Asphalt entstand.

Kalkspat- und Aragonitvorkommen mit gelblichweißer bis bläulichweißer Fluoreszenz und grüner Phosphoreszenz.

Eine Reihe weiterer Kalkspatbildungn, die ebenfalls mit Kohlenwasserstoffen, bzw. bituminösen Substanzen genetisch verknüpft sind, zeichnen sich durch eine gelblich- bis bläulichweiße Fluoreszenz und ein mehr oder minder ausgeprägtes grünes Nachleuchten aus.

Einige Angaben über Kalkspate mit solcher Fluoreszenz und Phosphoreszenz im ultravioletten Licht finden sich in der Dissertation von E. Engelhardt [4], ferner bei A. Köhler und H. Leitmeier [5], bei W. Witteborg (mit Angaben von gelblichrosa bis weißlichrosa Fluoreszenz bei jüngeren Bildungen des Kalksteines von Elberfeld) [6], bei St. Kreuz (Lumineszenz polnischer Kalkspatlagerstätten) [7], bei S. v. Gliszcynski und E. Stoicovici (Lumineszenz der Kalksinter von Corund, Siebenbürgen) [8], bei Ei. Iwase (Fluoreszenzspektren japanischer Kalzite) [9], bei L. Royer (weißliche Fluoreszenz des arsenhaltigen Kalksteines von Hamman Meskoutine in Algerien, der stark grün nachleuchtet) [10] und endlich bei W. Wetzel (Lumineszenz organischer Kalkbildungn) [11].

Eigene Beobachtungen an verschiedenen Kalkspatvorkommen sind im folgenden zusammengestellt:

Honiggelber stengeliger Kalkspat im Tertiärkonglomerat von Hetzendorf bei Wien: Fluoreszenz gelblichweiß, grünes Nachleuchten.

Gelblicher, spießiger Kalkspat auf Kalk vom Anninger bei Mödling: helle gelblichweiße Fluoreszenz, kräftiges grünliches Nachleuchten.

Gelblicher feinfaseriger Kalksinter auf Konglomerat vom Rauchstallbrunnengraben bei Baden: gelblichweiße Fluoreszenz und helles grünes Nachleuchten.

Dunkelbrauner, stengeliger Kalkspat von Deutsch-Altenburg bei Wien: rötlichgelbe Fluoreszenz, sehr schwaches Nachleuchten.

Honiggelbe spitze Rhomboeder als Kristallgruppen in Hohlräumen eines dunklen brekziösen Kalkes von Deutsch-Altenburg: bräunlich- bis weißlichgelbe Fluoreszenz (besonders hell an den Rhomboederkanten), schwaches grünliches Nachleuchten.

Weißliche spitze Kalkspatrhomboeder in Kombination mit Skalenoedern von Deutsch-Altenburg: weiße Fluoreszenz, starkes grünes Nachleuchten.

Weißliche grobkristalline Partien am Rand der dunklen Kalkbruchstücke in der Brekzie von Deutsch-Altenburg: sehr kräftige grüne Phosphoreszenz. Ebenso verhalten sich zapfenförmige Tröpfchensinter als jüngste Bildungen vom gleichen Fundort.

Blaßgelbe spitze Kalkspatrhomboeder auf Konglomerat von Kremsmünster, Oberdonau: helle weiße Fluoreszenz, starkes grünes Nachleuchten.

Spitz-skalenoedrische Kalkspatdrusen auf dunklem Kalkglimmerschiefer von Vorsterbach in Rauris im Pinzgau (Salzburg): bläulich-weiße Fluoreszenz, deutliches Nachleuchten.

Blaßgelber grobspätiger Kalzit von Maria Trost am Schöckel, Steiermark: weißlichlila Fluoreszenz, schwaches Nachleuchten.

Kalksinter vom gleichen Fundort: bläulichweiße Fluoreszenz, starkes Nachleuchten.

Flache gelbliche Kalkspatrhomboeder mit Pyrit in Hohlräumen von Schwarzkohle von Grünbach am Schneeberg Niederdonau: hell weiße Fluoreszenz, kein Nachleuchten.

Gelbliche flache Kalkspatrhomboeder mit Elateritträpfchen von Dannemoora in Schweden: stellenweise gelbliche Fluoreszenz, kein Nachleuchten.

Bräunlicher stengeliger Kalkspat von Veprinaz in Dalmatien: gelblichweiße Fluoreszenz, gelbliches Nachleuchten.

Folgende weingelbe bis braune Kalkspate von stengeliger Ausbildung zeigen eine mehr oder weniger starke gelbliche Fluoreszenz und grünliche Phosphoreszenz: Laura auf Brioni, Dalmatien; Felino, Parma, Italien; Pirna in Sachsen; Waldeck in Schlesien; Grube Boja bei Varilji in Bosnien; und Nerike in Schweden (aus dem Silur).

Weißen kristalliner Kalkspat als Füllung von Korallenstöcken vom Grimming in Steiermark: gelblichweiße Fluoreszenz, deutliches grünes Nachleuchten.

Weißen Tröpfchensinter aus der Eisensteinhöhle bei Fischau, Niederdonau: helle blauweiße Fluoreszenz, starkes grünes Nachleuchten.

Gelblichweißer Tropfstein aus der Adelsberger Grotte in Krain: hellweiße Fluoreszenz, starkes grünes Nachleuchten.

Kalktuff mit Blätterabdrücken von Liptau in Oberungarn: stellenweise sehr kräftige gelblich- bis bläulichweiße Fluoreszenz und helles grünes Nachleuchten.

Weißer Lithothamnienkalk vom Hundsheimer Kogel, Nieder-donau: weißliche Fluoreszenz, unmerkliches Nachleuchten.

Bräunlichgelber grobkörniger Kalkspat von Lemberg in Galizien: orangegelbe Fluoreszenz, weißlichgrünes Nachleuchten (besonders an den angeschlagenen Stellen oder im gepulverten Zustand).

Spitz-rhomboedrische Kristalle vom gleichen Fundort [5]: chrom-gelbe Fluoreszenz, starke grüne Phosphoreszenz.

Honiggelber stengeliger Kalk aus der Tórdá-Schlucht am Aranyos bei Klausenburg in Siebenbürgen: besonders helle grünlichweiße Phosphoreszenz.

Gelblichweißer Kalksinter vom Mahattamgebirge bei Kairo: gelbliche Fluoreszenz, grünliches Nachleuchten.

Bräunlichgelbe Kalkspatrhomboeder (beinahe würfelig) mit Anal-zim, Robbins Mine, Keweenair Co.: Fluoreszenz gelblichweiß, grün-liches Nachleuchten.

Blaßgelbes Bruchstück eines Kalkspatkristalles von Marienberg bei Aussig aus dem Phonolit: innen rötliche, außen gelblichweiße Fluoreszenz, grünlichweißes Nachleuchten nur in der schmalen Außenzone.

Farbloses Kalkspatpaltstück mit weingelben Zonen von Rezbánya in Ungarn: weißlichgelbe Fluoreszenz nur in den gelben Zonen.

Skalenoedrische Kalkspatkristalle und Spaltstücke mit gelben Zonen von Rabenstein bei Chemnitz in Sachsen: gelblichweiße Fluoreszenz im Kern der Kristalle und in unregelmäßigen, z. T. zonaren Partien, schwaches Nachleuchten. Rötliche Fluoreszenz und keine Phosphoreszenz in den äußeren Kristallzonen.

Gelbliche Kalkspatkristalle, scheinbar oktaedrisch vom Harz, Andreasberg: weiße Fluoreszenz, schwaches Nachleuchten.

Weißer Aragonitsinter (Eisenblüte) vom Erzberg in Steiermark: weißliche bis gelblichweiße Fluoreszenz, Nachleuchten nur schwach.

Bräunlicher radialstrahliger Aragonit aus dem Leithakonglomerat vom Jänniberg bei Mödling (Groß-Wien): rötlichgelbe Fluoreszenz, kein Nachleuchten. Kalksinter und Bergmilch vom gleichen Fundort zeigen deutliches grünes Nachleuchten.

Braungelber stengeliger Aragonit in Hohlräumen des Basalts von Weitendorf in Steiermark: gelbliche Fluoreszenz, grünliches Nachleuchten.

Radialstrahliger weißlicher Aragonit aus Hohlräumen des Kalkes vom Steinernen Meer zwischen Saalfelden und Leogang: gelbliche

Fluoreszenz, kein Nachleuchten (spektroskopisch: Linien von seltenen Erden).

Wasserhelle Aragonitkristalle in Hohlräumen von Basalt aus Prudelles bei Royat, Puy de Dome, Frankreich: helle bräunlichweiße Fluoreszenz, deutliches Nachleuchten.

Bezüglich der Ursache der Lumineszenz werden von den bisherigen Bearbeitern verschiedene Meinungen geäußert. Während als einer der ersten W. Witteborg die minerogenetische Abhängigkeit der Leuchterscheinungen beim Kalkspat von Elberfeld behauptete, konnten A. Köhler und H. Leitmeier in Übereinstimmung mit den Ansichten des Verf. [12] zeigen, daß in erster Linie an eine Abhängigkeit der Lumineszenzerscheinungen vom stofflichen Gehalt der Lösungen zu denken ist, aus welchen sich die Karbonate abgeschieden hatten und welche auch für die Tracht der Kristalle mitbestimmend waren. Über den stofflichen Bestand ist leider weder in der erwähnten Arbeit, noch in den Untersuchungen von Stoicovici, Kreutz, Wetzel und Iwase etwas Genaueres ausgesagt. Nach Köhler-Leitmeier ist die Annahme einer organischen Natur der Beimengungen bei den jüngeren hell weißlich leuchtenden Bildungen mit kräftigem Nachleuchten hinfällig, da auch nach längerem Ausglühen die Lumineszenz verstärkt wird, wobei in vielen Fällen eine intensiv chromgelbe Fluoreszenz auftritt, die übrigens auch von Kreutz [7] beobachtet wurde. Diese Beobachtung konnte von mir bestätigt werden, ohne daß ich den Schlußfolgerungen beipflichten kann. Es handelt sich nämlich meines Erachtens um eine ganz andere Fluoreszenz des zu Calciumoxyd umgewandelten Karbonates nach dem Glühen, die auf eine durch die Erhitzung gut eingebaute anorganische Beimischung zurückzuführen ist (vielleicht Mangan), während tatsächlich die weiße bzw. gelblichweiße Fluoreszenz und vor allem die grünliche Phosphoreszenz gänzlich durch Glühen vernichtet wird. In vielen Fällen ist eine vorübergehende Verkohlung der organischen Substanz zu beobachten, so beim Kalkspat von Deutsch-Altenburg und Tórdá, ferner beim Aragonit von Mödling, die durch starkes Glühen unter Luftzutritt wieder zum Verschwinden gebracht werden kann (vorübergehende Dunkelfärbung mit nachfolgender Ausbleichung der Proben). Nach Wetzel ist nur ein Teil der von ihm untersuchten Fälle an Kalkbildungen „so zu deuten, daß organogene Verunreinigungen der Kalzite für das Leuchten verantwortlich seien“. Ferner soll nach demselben Autor die deutliche Lumineszenz (grünweiße Fluoreszenz und grünes Nachleuchten) zahlreicher Kesselsteine ein Beweis gegen die Mitwirkung organogener Beimengungen sein. Meines Erachtens genügt aber die Kesseltemperatur nicht, die organischen Beimengungen unwirksam zu machen.

Bei Iwase findet sich nur die Angabe, daß weißlich fluoreszierende Kalzite öfters in jüngeren, durch Umkristallisation aus Kalk entstandenen Bildungen (z. B. Tropfsteinen) zu finden sind, wobei die metallischen Beimengungen (Fe, Mn, Zn) im Vergleich zu den Kalkspaten von Erzlagerstätten zurücktreten. Interessanterweise tritt ein weißliches Leuchten nach Iwase auch bei Kalkspaten in Basaltmandeln zusammen mit Zeolithen auf, wie es in gleicher Weise von mir beobachtet werden konnte (siehe die Zusammenstellung).

Von den Autoren, welche die Lumineszenzerscheinungen von jüngeren Kalkspatbildung auf einen geringen Gehalt an organischen Verbindungen zurückführen, ist vor allem E. Engelhardt [4] zu nennen.

Er erhitzte einen Kalkspat von Hohenstaufen mit stark blauweißer Fluoreszenz und besonders kräftiger grünweißer Phosphoreszenz mäßig im Reagenzrohre, wobei sich das Material braunschwarz färbt „infolge der Verkohlung einer organischen Substanz, die beim Auflösen des Minerals in sehr geringer Menge als schwarzes Pulver zurückbleibt. Beim Erhitzen tritt gleichzeitig ein eigenartiger, an verbrennendes Öl erinnernder Geruch auf. Die Fluoreszenzfarbe des braunschwarz gefärbten Kalzits ist deutlich gelb geworden, die Phosphoreszenz ist verschwunden. Glüht man sodann einige Zeit kräftig, so verschwindet jegliche Färbung, aber mit ihr auch jegliches Lumineszenzvermögen“. Fast die gleichen Resultate erhielt ich bei den oben angeführten Erhitzungsversuchen¹⁾ mit dem Stengelkalk von Tórdá und mit dem Aragonit von Mödling, nur mit dem Unterschied, daß ich auch bei dem stark ausgeglühten Material eine schwache gelbliche Fluoreszenz im ultravioletten Lichte wahrnehmen konnte. Auch St. Kreutz beobachtete Lumineszenzzerstörung durch Ausglühen bei einem Kalkspat von Zabierzow bei Krakau. Merkwürdigerweise soll bei diesem Kalkspat eine Regeneration der Lumineszenz innerhalb einiger Tage eingetreten sein, wobei statt der ursprünglich gelben eine blaue Leuchtfarbe zu sehen war. Diese Erscheinung kann meines Erachtens nur mit einer Rückverwandlung des geglühten CaO in CaCO₃ erklärt werden, wobei statt der gelben, durch eine organische Substanz bewirkten Fluoreszenz ein durch an organische Beimengungen bedingtes Leuchten kenntlich wird.

Ein weiterer Hinweis für das Vorhandensein organischer Verunreinigungen in Kalksintern, Tuffen und Tropfsteinen findet sich in einer Arbeit von H. Steinmetz [13] über Thermolumineszenz und Chemolumineszenz. Die einwandfrei nachgewiesenen Chemolumines-

¹⁾ Eigene Erhitzungsversuche mit dem Lötrohre sind in einer früheren Arbeit „Über Verfärbungen an bituminösem Kalkstein und Marmor“ („Der Bautenschutz“ 4, 62 (1933)) angeführt.

zenz dieser Vorkommen zeigt die Anwesenheit von Spuren mitgerissener organischer Substanz auf, die bei einem Tropfstein aus der Adelsberger Grotte wahrscheinlich durch Sickerwässer mitgebracht wurden.

Eigene Versuche.

Um über das Wesen der organischen Bestandteile, die bei der Fluoreszenz eine Rolle spielen, einige Klarheit zu gewinnen, wurde bei charakteristischen Vorkommen, die in der Zusammenstellung oben angeführt sind, die Methode der kombinierten chemischen Fluoreszenzanalyse eingeschlagen, wie sie sich bei der Untersuchung des Aragonits von Mödling [1] als vielversprechend erwiesen hatte¹⁾. Es wurden also zunächst die salzauren Lösungen der Kalkspate von Lemberg und Tórdá, ferner eines Tropfsteines von Adelsberg und eines Aragonites von Girgenti in gleicher Weise geprüft, wie die Lösungen der Aragonite von Mödling und der Kalkspat von Deutsch-Altenburg.

Die zwei letzteren lassen beim Zerreiben und auch bei Auflösung in Salzsäure einen eigentümlichen Geruch erkennen, der eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Geruch mancher dickflüssigen Erdöle im Rohzustande besitzt. Ferner ist bei diesen Stufen und auch beim Kalkspat von Tórdá eine starke Schaumbildung beim Auflösen zu beobachten, wobei sich ölige Häutchen an den Blasenwänden bilden. Ganz ähnliche Erscheinungen bekam E. Balogh [14] beim Lösen eines braun gefärbten Aragonites vom Békásgraben aus der Umgebung von Tórdá in Siebenbürgen. Seine Beschreibung eignet sich so vortrefflich für die von mir beobachteten Fälle, daß ich sie hier wörtlich anführe: „In Salzsäure löst er sich unter heftigem Aufbrausen. Hierbei verbreitet sich starker Bitumengeruch und aus den aufsteigenden Blasen setzt sich an das (hinein gehaltene) Lötrohr dicköliges, schmieriges dunkelbraunes Material ab. Die Salzsäure wird trüb weingelb und tropft filtriert klar ab, während im Filter ein dunkelbrauner, bituminös riechender Rückstand bleibt, der auf der Platinplatte erhitzt mit gelber rußender Flamme verbrennt und ziemlich viel Asche zurückläßt.“

Die Fluoreszenz der salzauren Lösungen der vorhin angeführten Kalke und Aragonite ist vor der gefilterten Quarzlampe bläulichweiß bis hellblau, in konzentrierter Lösung auch grünlich und ist am hellsten bei dem Stengelkalk von Tórdá und dem Aragonit von Mödling, am

¹⁾ Leider bietet diese Methode keine sichere Gewähr dafür, daß der fluoreszierende Anteil von einer organischen Grundsubstanz getrennt werden kann, die selbst nicht fluoresziert und sich in den gleichen Mitteln löst, wie die fluoreszierende Verunreinigung.

schwächsten bei dem Aragonit von Gирgenti zu beobachten. Die für das Leuchten maßgebende Verunreinigung läßt sich bei den Lösungen der Kalkspate von Tórdá, Adelsberg und Lemberg größtenteils mit Amylalkohol¹⁾ nur teilweise mit Chloroform und Äther, dagegen nicht mit Benzin ausschütteln. Bei dem sizilianischen Aragonit war diese Probe nicht mit Sicherheit durchführbar, da die Fluoreszenz der salzauren Lösungen kaum stärker ist, als die Eigenfluoreszenz des reinen Amylalkoholes (zur Analyse Schering-Kahlbaum).

Ähnlich wie die Kalkspate von Lemberg und Tórdá verhalten sich die ebenfalls sehr stark nachleuchtenden Vorkommen aus der Umgebung von Mödling, Baden, Fischau und Kremsmünster, sowie der früher erwähnte Kalzit mit Cölestin von Gирgenti, Sizilien. Auch bei diesen Proben war von verschiedenen Lösungsmitteln nur der Amylalkohol nach dem Ausschütteln der salzauren Lösungen geeignet, den größten Teil der fluoreszierenden organischen Verunreinigung aufzunehmen. Ferner zeigten die Stengelkalke von Veprinaz in Istrien und Waldeck in Schlesien, sowie ein brauner stengeliger Aragonit auf Basalt ohne Fundortangabe die gleiche Eigenschaft ihrer organischen Beimengungen, die in salzaurer Lösung weißlich bis gelblichweiß fluoreszieren, sich mit Amylalkohol am besten ausschütteln zu lassen.

Es sei daran erinnert, daß der dunkelbraune Kalkspat von Deutsch-Altenburg und der braune Aragonit von Mödling in ihren salzauren Lösungen ein bläuliches Leuchten erkennen lassen, welches nur in alkalischer Lösung mit Äther ausgeschüttelt werden konnte (Hinweis auf chinolinartige Verbindungen [1]). Über die Zusammensetzung der noch schwerer löslichen organischen Beimengungen der stark phosphoreszierenden Kalke kann leider noch nichts mit Sicherheit ausgesagt werden. Es ist nicht ausgeschlossen, daß dabei Eiweißabbauprodukte vorliegen, welche in einer Arbeit von Chomse und Lutzenberger [15] als wirksame Verunreinigungen mancher natürlicher nachleuchtender organogener Kalke vermutet werden. Von den erwähnten Autoren wurde jedenfalls der Beweis erbracht, daß synthetisches Calciumkarbonat mit kleinen Zusätzen (0,01—0,5%) organischer Stoffe, wie Terephthalsäure, Glykogoll, α -Alanin u. a. auf eine Temperatur von 370—430° erhitzt, ein weißlichgrünes bis bläuliches Nachleuchten nach vorhergehender Belichtung aufweist. Auf Grund des Verdachtes auf eiweißartige Verunreinigungen wurden von mir die Lösungen der am stärksten phosphoreszierenden Kalk-

¹⁾ Man arbeitet vorteilhaft in kalten Lösungen mit verdünnter Salzsäure, um störende Reaktionen zwischen der Säure und dem Amylalkohol zu vermeiden, die auch unter diesen Bedingungen nach einigen Stunden sich durch verstärkte Fluoreszenz und rosa Verfärbung bemerkbar machen.

sپte mit den bekannten Eiweißreaktionen geprüft, ohne daß ein eindeutig positiver Nachweis möglich war. Es ist zu hoffen, daß durch die Mitarbeit der organischen Chemiker die fragliche Natur dieser merkwürdigen, bei der Phosphoreszenz wirksamen Beimengungen in nicht zu langer Zeit enträtselt werden wird.

Zur Vollständigkeit wäre noch anzuführen, daß beim Lösen des geglühten Pulvers des Stengelkalkes von Tórdá und des Aragonits von Mödling in verdünnter Salzsäure ein deutlicher Geruch nach Schwefelwasserstoff auftritt. Mit Bariumchlorid ergibt sich bei beiden Vorkommen eine deutliche Sulfatfällung, während bei dem Tropfstein von Adelsberg auch nach Kochen der salzauren Lösung mit konzentrierter Salpetersäure oder mit Peroxyd kein Sulfatgehalt nachweisbar ist. Von Kalkspaten mit geringem Nachleuchten wurden die Vorkommen von Rabenstein in Sachsen und Andreasberg im Harz geprüft. Die salzauren Lösungen zeigten keine Fluoreszenz. Trotzdem fluoreszierte Amylalkohol als Lösungsmittel in beiden Fällen etwas stärker, als vor der Ausschüttelung. Allerdings gelang dieser Effekt auch bei einem reinen Doppelspat von Island. Jedenfalls sind bei den zuletzt erwähnten Vorkommen, wenn überhaupt nur ganz geringfügige organische Verunreinigungen vorhanden. Ganz anders verhalten sich die salzauren Lösungen der Kalkspate von Grünbach am Schneeberg und von Dañnemoora in Schweden, die nur schwach fluoreszieren. Die wirksame Verunreinigung läßt sich nämlich ohne weiteres mit Benzin ausschütteln und leuchtet in diesem Mittel beim Kalkspat von Grünbach mehr bläulich, beim schwedischen mehr gelblich. Diese Reaktion, wie sie in gleicher Weise auch bei einem Steinsalz von Starunia, Galizien mit Petroleum einschlüssen erfolgt, spricht sehr für das Vorhandensein von unreinen Kohlenwasserstoffen, deren Fluoreszenz im Falle gelb fluoreszierender Erdöle nach Angaben von Kießling [16] durch Spuren von Chrysene, Fluoran und ähnlichen Stoffen bedingt sein soll. Bei beiden besprochenen Vorkommen färben sich die salzauren Lösungen durch die Einwirkung von konzentriertem Wasserstoffsuperoxyd oder von konzentrierter Salpetersäure deutlich gelb, wobei die Fluoreszenz zur Gänze zerstört wird. Mit Ammoniak versetzt ergab sich eine deutliche Eisenfällung.

Die Anwesenheit von blau fluoreszierenden paraffinartigen Stoffen, die sich mit Benzin ausschütteln lassen, konnte bisher bei keinem der untersuchten Vorkommen mit Sicherheit nachgewiesen werden. Dagegen erhielt ich bei Behandlung eines Ölschieferpulvers von Marahou in Brasilien [17], das ich Herrn Dozent Dr. G. Hradil (Innsbruck) verdanke, mit Benzin eine sehr helle blaue Fluoreszenz, die mit paraffinartigen Stoffen in Zusammenhang stehen könnte. Der Aragonit von Saalfelden läßt im Fluoresenzspektrum deutlich

linienartige Bauden erkennen, die für manche seltene Erden (Sm, Dy) eigentümlich sind. In salzsaurer Lösung ist die Fluoreszenz vollständig verschwunden.

Die geochemische Bedeutung der Lumineszenzerscheinungen.

So wie bei den anorganischen Spurenelementen, ist es auch bei den organischen Verunreinigungen möglich, auf Grund der durch sie bewirkten Lumineszenzerscheinungen Schlüsse geochemischer Natur zu ziehen, die bei der Aufsuchung von Erdöllagerstätten unter Umständen auch praktische Bedeutung gewinnen.

Die meisten der angeführten und untersuchten Kalkspat- und Argonitvorkommen stehen in Verbindung mit Kohlen, bituminösen Gesteinen oder Kohlenwasserstoffen. Ein Teil von ihnen ist thermaler Entstehung, wie die Kalkspate von Deutsch-Altenburg, der Aragonit von Mödling, der Stengelkalk von Tórdá (in der Nähe von bituminösem Kalkstein, der in Klüften Baryt- und Cölestinkristalle enthält [14]) und wie der Kalksinter von Ägypten.

In diesen Fällen hat die Annahme einer Wechselwirkung von Thermalwasser und bituminösen bzw. Erdöl führenden Gesteinschichten, welche beim Aufsteigen des Wassers ausgelaugt werden, wohl die größte Wahrscheinlichkeit für sich. So erklärt sich auch am zwanglosesten die Anwesenheit hochkomplizierter organischer Verbindungen, wie von Porphyrinkomplexen oder chinolinartiger Substanzen, die im Erdöl bekanntlich wiederholt nachgewiesen wurden [18, 19].

Sowohl bei den Vorkommen im Wiener Becken, als auch bei den galizischen Lagerstätten sind solche Verhältnisse gegeben. Über die chemischen Vorgänge bei der Wechselwirkung von Thermalwässern und Kohlenwasserstoffen sind wir nicht näher orientiert; infolge des Gehaltes der Thermen an Halogenen, wie Jod und an Schwefelwasserstoff, können sowohl oxydierende als auch reduzierende Prozesse auftreten. Insbesonders wird dabei auch die Bildung von organischen Schwefelverbindungen möglich sein, die bei der Färbung und Lumineszenz der gleichzeitig ausgeschiedenen Karbonatmineralien eine wirksame Rolle spielen können. Merkwürdigerweise treten organische Beimengungen auch bei vielen Kalkspat- und Aragonitvorkommen in Paragenese mit Zeolithen aus Hohlraumausfüllungen junger Eruptivgesteine auf, wie aus ihrem Lumineszenzverhalten geschlossen werden darf. Bei einer Reihe ganz junger Kalksinter und Tropfsteine liegt es nahe, an eine Zuführung organischer Substanzen durch die Tageswässer zu denken, wobei auch die Anwesenheit einer Bakterienflora

sehr wahrscheinlich ist. Im Gegensatz zu diesen Bildungen zeigen die meisten hydrothermalen Kalkspate in Erzlagerstätten eine rote, durch einen Mangangehalt bewirkte Fluoreszenz; ausnahmsweise tritt aber auch ein weißliches Leuchten auf, wie bei den oben erwähnten Kalkspaten von Andreasberg und von Rabenstein.

Gerade bei diesen Vorkommen sind bezeichnenderweise dunkle kohlige Schiefer innerhalb der Lagerstätte zu finden.

Andere Minerale mit einer voraussichtlich organisch bedingten Fluoreszenz.

Von den hier untersuchten Mineralien wurden bereits folgende von Engelhardt [4] genannt, bei denen ein geringer Gehalt an organischen Verbindungen für ihr Lumineszenzverhalten maßgebend sein soll: Zinkspat, Gips, Schwerspat und Cölestin. Von mir wurden zunächst eine Zinkblüte von Raibl und ein Calciumstrontianit von Brixlegg in Tirol, beide mit hellweißer Fluoreszenz und starkem grünen Nachleuchten geprüft. Diese Minerale zeigen auch in ihren salzsäuren Lösungen weiße Fluoreszenz und verlieren ihre Lumineszenz durch starkes Glühen. Das gleiche Lumineszenzverhalten zeigen ein Phosphorit aus der Umgebung von Sevilla, ein Phosphatfels von Nauru aus der Südsee, der nach Wetzel [11] eine Kalkkarbonatbeimengung enthält, die für die Phosphoreszenz maßgebend sein soll, und merkwürdigerweise auch ein Brucit von Lancaster County, Texas. Auch die gelblichweiße Fluoreszenz und das starke Nachleuchten der Colemanitkristalle von San Bernardo Co in Kalifornien dürfte organischen Ursprungs sein. In diese Gruppe gehört auch das deutliche grüne Nachleuchten der Melanophlogitkristalle in Paragenese mit Schwefel von Girgenti in Sizilien. Seiner viel umstrittenen Zusammensetzung nach besteht dieses in Würfeln kristallisierende, überaus merkwürdige Mineral im wesentlichen aus SiO_2 mit beigemengtem Silziumdisulfid und einer Verunreinigung von Kohlenstoff. Nun ist es sehr bemerkenswert, daß E. Tiede und M. Thimann [20] ein grün nachleuchtendes Silziumdisulfid erhalten haben, welches kohlenstoffhaltig war. Hier scheint also der Kohlenstoff selbst die Rolle eines Aktivators zu spielen.

Von anderen Mineralien mit deutlich grüner bis gelber Phosphoreszenz, bei denen eine organische Verunreinigung sehr wahrscheinlich ist, seien vor allem noch eine Reihe von Gips-, Schwerspat- und Flußspatvorkommen genannt. So zeigen die rundlichen Gipskristalle aus den böhmischen Braunkohlenlagerstätten bei Brüx und Bilin eine prächtige grüne Phosphoreszenz, die zonal in Form eines Sanduhrbaues angeordnet ist. Diese Erscheinung wurde wiederholt be-

schrieben [21, 22] und organische Verunreinigungen als wahrscheinlich angenommen. Auch für „sedimentäre“ Barytvorkommen werden geringfügige Beimengungen organischer Substanz als Ursache ihrer grünweißen Phosphoreszenz von W. Wetzel [11] vermutet. Besonders auffällig ist das Nachleuchten bei honigbraunen Schwerspatkristallen aus Owanka in Süd-Dakota, USA., die im ultravioletten Lichte eine helle gelblichweiße Fluoreszenz und eine starke mehr grünliche Phosphoreszenz besonders an den Kristallkanten und Ecken zeigen. Ganz ähnlich ist diese Erscheinung bei sattbraungefärbten Fluoritwürfeln mit Cölestin¹⁾ von Clay Center in Ohio, USA., deren Vorkommen von B. Roger Morrison [23] beschrieben wurde, zu beobachten. Die Erhitzungsversuche, die Morrison angestellt hatte, wobei eine Entfärbung nach vorübergehender Graufärbung auftrat, wiederholte ich mit dem gleichen Ergebnis und stellte auch die Zerstörung der Fluoreszenz und Phosphoreszenz dabei fest.

Ganz ähnliche Lumineszenzerscheinungen konnte ich endlich bei honiggelben Fluoritwürfeln auf Kalk von Riedlingen bei Kandern in Baden beobachten. Auch hier ergaben Erhitzungsversuche den Beweis für die Anwesenheit organischer Substanzen [24]. Zwei weitere Fluoritvorkommen von Derbyshire in England und von Marion in Kentucky lassen unter der Quarzlampe zonar angeordnete, stark gelb leuchtende bräunliche Einschlüsse von tropfenförmiger Gestalt erkennen, die nicht nachleuchtend sind und wahrscheinlich unreine Kohlenwasserstoffe in flüssiger Form darstellen, da in Derbyshire nach Hintze [25] Elaterit vorkommt und in Fluoriten aus Lagerstätten des westlichen Kentucky von Ulrich und Smith [26] Kohlenwasserstoffeinlagerungen beobachtet wurden.

Idrialit und Curtosit als Kohlenwasserstoffminerale von gleicher Fluoreszenz und ähnlicher Zusammensetzung.

Zum Abschluß meiner Untersuchungen sei auf das sehr ähnliche Verhalten der beiden „Minerale“ Idrialit und Curtosit in bezug auf ihre Lumineszenz hingewiesen, das in mir den Verdacht erweckte, daß hier gleiche oder zumindest sehr ähnliche Minerale vorliegen. Die chemische Untersuchung des Idrialits, die von Goldschmidt [27] durchgeführt wurde und die mineralogische Beschreibung desselben Minerales von Scharizer [28] sind leider schon so in Vergessenheit getreten — man findet darüber im Handbuch der Mineralogie von Hintze nur unvollständige Angaben —, daß sie bei den Untersuchungen des „neuen“ organischen Minerales Curtosit von Wright und Allen [29] weder erwähnt noch berücksichtigt wurden. Nach Scharizer ist der

¹⁾ Der Cölestin zeigt keine Lumineszenz.

Idrialit von Idria ein pistaziengrünes Mineral, welches Idrialin von der Zusammensetzung $C_{80}H_{56}O_2$ (nach Goldschmidt) enthält. In konzentrierter heißer Schwefelsäure löst sich das Harz mit der schon von Schrötter [30] angegebenen tiefblauen Farbe. Ich stellte am Idrialit-Originalmaterial des Mineralogischen Institutes eine helle prächtig gelblichgrüne Fluoreszenz ohne Nachleuchten fest, wie sie von Wrigth und Allen beim Curtosit von Skaggs Springs, Californien beschrieben wurde. Ferner überzeugte ich mich bei dem Curtositmaterial des Naturhistorischen Museums vom gleichen Fundort von der großen Ähnlichkeit der Fluoreszenzfarbe. Auch das Fluoresenzspektrum stimmt bei beiden Substanzen weitgehend überein mit dunkel schattierten Bandengruppen, welche gewissen Kohlenwasserstoffen eigentümlich sind. Auch die Farbreaktion mit konzentrierter heißer Schwefelsäure gelang mir beim Curtosit in gleicher Weise wie beim Idrialit. Die dunkelblauen schwefelsauren Lösungen zeigen bei beiden Mineralien eine tief indigoblauene Fluoreszenz im filtrierten ultravioletten Licht, so daß man wirklich von einem vollständig gleichen Verhalten bei der Lumineszenzanalyse sprechen kann.

Die Formel des Curtosit wird zu etwa $C_{60}H_{40}O$, am wahrscheinlichsten $C_{24}H_{18}O$ angegeben. Nach Analysen von La Forge (Am. Min. 15, 171 (1930)) beträgt der Gehalt an Kohlenstoff 92,34%, an Wasserstoff 5,52% beim Curtosit, während das Idrialin als Hauptsubstanz des Idrialits im Mittel von 4 Analysen nach G. Goldschmidt [27] einen Gehalt an C von 91,71% und an Wasserstoff 5,32% besitzt.

Wie man sieht, liegt bei beiden Mineralen eine ganz ähnliche Zusammensetzung vor, so daß man unter Berücksichtigung der Unreinheit des Analysenmaterials und möglicher Analysenfehler zu dem Schlusse gelangt, daß Idrialit und Curtosit bis auf den verschiedenen Reinheitsgrad wahrscheinlich identisch sind.

Geochemisch interessant ist das Zusammenvorkommen des Curtisits mit Realgar und Metazinnabarit auf Sprüngen eines Sandsteines, wobei auch brennbare Gase auftreten, während in Idria das Haupterz bekanntlich Zinnober ist.

Man wird wohl annehmen dürfen, daß in beiden Fällen Wechselwirkungen zwischen aufsteigenden heißen Lösungen, die quecksilberhaltig waren, und einem bituminösem Nebengestein (in Idria der sogenannte Brandschiefer) erfolgten, wobei die Kohlenwasserstoffminerale gebildet wurden.

Das von mir benutzte Arbeitsmaterial stammt grötenteils aus den Sammlungen des mineralogischen Institutes der Universität und der mineralogischen Abteilung des Wiener Naturhistorischen Museums. Ich danke den beiden Vorständen, Herrn Prof. Dr. A. Himmelbauer

und Direktor Hofrat H. Michel bestens für das mir erwiesene Entgegenkommen. Weiteres Material verdanke ich dem verstorbenen Prof. Fr. Brandstätter, Herrn Direktor C. Reidl, Herrn Prof. Dr. Fr. Halla und Herrn Prof. Dr. H. Leitmeier, Wien, Herrn Dr. H. Salzer, Wien und Herrn A. Berger in Mödling.

Für mannigfache Beratung und Hilfe bin ich folgenden Herren zu Dank verpflichtet: Geheimrat Prof. Dr. H. Fischer in München, Prof. Dr. P. Ramdohr in Berlin, Prof. Dr. A. Köhler, Dr. habil. H. Meixner und Dr. A. Schiener alle in Wien.

Besonderen Dank schulde ich Frau Dozent B. Karlik in Wien und Fräulein Dr. Fr. Pruckner in München für die Durchführung verschiedener spektrographischer Aufnahmen und Ausmessungen.

Wien, den 12. Februar 1940. Mineralogisches Institut d. Universität.

Nachtrag bei der Korrektur.

Auf Grund einer Aufnahme des Fluoreszenzspektrums eines Aragonits von Gargenti, die in dankenswerter Weise von Frau Dozent B. Karlik auf einer Infrarotplatte Agfa 700 gemacht wurde, muß der Bereich der Fluoreszenzemission viel größer angegeben werden, als früher vermerkt wurde. Die Platte zeigt noch eine deutliche Schwärzung bis über 750 m μ hinausgehend.

In Ergänzung meiner Beobachtungen im ultravioletten Lichte konnte ich noch folgende Mineralstufen untersuchen.

Aragonit als Thermalabsatz aus Rohitsch-Sauerbrunn in Jugoslawien (Unter-Steiermark): weißliche Fluoreszenz, stellenweise deutliches Nachleuchten.

Kalkspat mit Analzim von Wesseln bei Aussig auf Gauteit und Kalkspat mit Natholith von Oberschaffhausen am Kaiserstuhl auf Phonolit: weiße bis gelblichweiße Fluoreszenz und deutliches Nachleuchten.

Hydromagnocalcit, kugelige Gemenge von der Malgolaw, Predazzo: blauweiße Fluoreszenz, grünliches Nachleuchten.

Kalkspat-gelbbraune Rhomboeder mit Asphaltauflagerung von Häring, Tirol: ockergelbe Fluoreszenz und deutliches grünliches Nachleuchten in den hellen, derbkristallinen Partien.

Die salzsäure Lösung des Kalkspates von Häring zeigt eine schöne bläuliche Fluoreszenz, wie sie auch bei den Lösungen des Kalkspates von Deutsch-Altenburg und des Aragonites von Mödling unter der Quarzlampe auftritt. Bei diesen drei Vorkommen läßt sich die Hauptmenge der färbenden organischen Beimengungen aus salzsaurer Lösung nur mit Amylalkohol ausschütteln, wie das an der gelbbraunen Färbung

und an der weißlichen bis weißlichgelben Fluoreszenz des Lösungsmittels ersichtlich ist. Beim Erhitzen von Pulverproben der erwähnten Minerale in einem Destillierkolben macht sich ein Geruch, ähnlich dem von verbranntem Horn bemerkbar (Hinweis auf Stickstoffverbindungen.) Bei einer Vakuumdestillation des Aragonitpulvers von Mödling treten bis zu einer Temperatur von ungefähr 300°C keine wesentlichen Destillate auf. Der früher erwähnte eigenartige Geruch, der beim Zerrreiben des Aragonits von Mödling auftritt, hat eine bemerkenswerte Ähnlichkeit mit dem von gereinigten Thiophen ($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$). Alle diese Beobachtungen geben einen Hinweis darauf, daß die fraglichen organischen Verunreinigungen in der Hauptsache schwer lösliche, chemisch schwer definierbare Verbindungen darstellen, die Stickstoff und Schwefel enthalten und wahrscheinlich hochmolekular sind. Im Schrifttum hat man solche Stoffe mit dem Namen „Kerogenbitumen“ bezeichnet und als Bildner dieses Bitumens auch Algen gefunden. Es wäre nicht ausgeschlossen, daß auch bei Thermalbildungen Algen vorkommen, so daß nicht immer Erdöl- oder Bitumenvorkommen für das Auftreten der untersuchten organischen Beimengungen in thermalen Absätzen eine notwendige Vorbedingung sind, wie auch das Vorhandensein von Porphyrinen auf die Gegenwart von Purpurschwefelbakterien in Schwefelwasserstoff enthaltenden warmen Quellen zurückgeführt werden kann. Diese Zweideutigkeit in der Erklärung der Herkunft der organischen Verbindungen macht es notwendig, jedes Vorkommen besonders zu untersuchen, bevor man praktische Schlüsse in bezug auf die Erschließung von Erdölvorkommen ziehen darf.

Soeben erhielt ich durch die freundliche Vermittlung von Herrn Dr. L. Kostelka in Bleiberg einige interessante Stufen von derbem gelblichgrauen Fluorit mit Bleiglanz aus dem Antonischacht in Kreuth bei Bleiberg (Kärnten), die im ultravioletten Lichte eine helle weiße Fluoreszenz mit deutlichem Nachleuchten aufweisen. Durch Glühen kann die Lumineszenz vollständig vernichtet werden, womit auch in diesem Falle die organische Natur der Lumineszenz bewirkenden Verunreinigung sichergestellt ist. Wahrscheinlich stammt diese Beimengung aus dem Wettersteinkalk der Lagerstätte.

Folgende Arbeiten kamen mir erst während der Drucklegung zur Kenntnis:

Leitmeier, H., Der Basalt von Weitendorf in Steiermark und die Mineralien seiner Hohlräume. N. Jahrb. f. Min. B.Bd., 1909, 27, 219—260. Die dunkelgelbe Färbung der in Weitendorf vorkommenden Aragonitkristalle kann nach Leitmeier durch Erhitzung vollständig zerstört werden, weshalb eine organische Ursache vermutet wird.

Déribére, M., Fluoreszenzen langer Dauer bei Kalkhydraten. Anal. Chim. analyt. appl. 20, 206—207 (1938). In dieser Arbeit wird

bei Stalagmiten eine Nachleuchtdauer bis 7 Sekunden festgestellt, während der von mir untersuchte Kalkspat von Torda fast 10 Sekunden nachleuchtet.

Lewschin, W. und Alenzew, M., Untersuchung der Phosphoreszenz von Calciten. C. R. Acad. Sci. U.S.S.R. II, 54—57, Moskau 1935.

Folgenden Herren sei für Ratschläge und Mithilfe der Dank noch nachträglich ausgesprochen: Dr. Fr. Blümel in Oppau, Dr. Ing. G. Kathrein, Dr. H. Salzer und H. Scholler in Wien.

Literaturverzeichnis

1. Haberlandt, H., Über den Nachweis von Porphyrin und anderen organischen Substanzen im Kalikspat und Aragonit. *Naturwiss.* 27, 613 (1939). —
 2. Ahlfeld, Fr., Über die Bildung von Schwefellagerstätten. *Chemie d. Erde* 8, 613—621 (1934). — 3. Stutzer, O., Lagerstätten der Nictherze, Band V. Schwefel S. 85 ff. Berlin 1933. — 4. Engelhardt, E., Lumineszenzerscheinungen der Mineralien im ultravioletten Licht. *Inaug.-Diss.*, Weida i. Thür. 1912. —
 5. Köhler, A. und Leitmeier, H., Das Verhalten des Kalkspates im ultravioletten Licht. *Zbl. Min. (A.)* 1933, 401—411. — 6. Witteborg, W., Die mineralogenetische Bedeutung der Lumineszenzerscheinungen des Kalkspates. *Zbl. Min. (A.)* 1932, 364. — 7. Kreutz, St., Über die Lumineszenzeigenschaften der Kalzite (mit besonderer Berücksichtigung der polnischen Lagerstätten). *Bull. Int. Acad. Polon. (A.)* 486—500, Krakau 1935. — Derselbe, Über die Lumineszenz einiger Mineralien. *Bull. Int. Acad. Polon. (A.)* 1936, 501—509. —
 8. Gliszczynski, S. v. und Stoicovici, E., Fluoreszenz- und Phosphoreszenzerscheinungen an aragonitartigen Kalziten von Corund (Rumänien). *Z. Krist. (A.)* 98, 344—350 (1937). — 9. Iwase, Ei. und Kuronuma, T., Das Fluoreszenzspektrum japanischen Kalzits im ultravioletten Lichte. *Bull. Chem. Soc. Japan* 11, 513—522, Tokyo 1936. — 10. Royer, L., Beobachtungen über einige Gesteine mit Hilfe des Woodschen Lichtes. *Bull. Soc. Franc. Mineral.* 53, 515 (1930). — 11. Wetzel, W., Lumineszenzanalyse und Sedimentpetrographie. *Zbl. Min. (A.)* 1939, 225—247. — 12. Haberlandt, H., Lumineszenzuntersuchungen an Fluoriten II. *Sitzber. Akad. d. Wiss. IIa*, 142, 29—33, Wien 1933. — Derselbe, Lumineszenz und Minerogenese. *Fortschr. Min.* 23 (1939), CXXIII. —
 13. Steinmetz, H. und Alt, M., Thermolumineszenz und Chemolumineszenz. *Z. Krist. (A.)* 92, 363—371 (1935). — 14. Balogh, E., Die bituminösen Kalke und ihre Mineralien aus der Umgebung von Kolozsvár, Kojanto und Torda. *Mitt. aus d. Mineralog.-Geol. Sammlung d. Siebenbürg. Nationalmuse.* 1, 1 (1911). —
 15. Chomse, H. und Lutzenberger, W., Über Organophosphore mit anorganischem Grundmaterial III. *Z. anorg. Chemie* 238, 236—240 (1938). —
 16. Kießling, R., Chemische Technologie des Erdöls. 2. Aufl., 1924. —
 17. Dhéré, Ch. und Hradil, G., Fluoreszenzspektrographische Untersuchungen an Ölschiefern. *Schw. min. petr. Mitt.* 14, 279 (1934). — 18. Treibs, A., Chlorophyll und Häminderivate in bituminösen Gesteinen, Erdölen, Kohlen, Phos-

phoriten. Liebigs Annal. 517, 172 (1935). — 19. Vernadsky, W. J., Geochemie. Leipzig 1930. S. 160. — 20. Tiede, E. und Thimann, M., Ber. Deutsch. Chem. Ges. 59, 1706—1712 (1926). — 21. Josten, A., Versuche mit Gips. Zbl. Min. (A.) 1930, 432. — 22. Iwase, Ei., Über die Verteilung des Lumineszenzträgers im Gipskristall. Bull. Chem. Soc. Japan. II, 475—479 (1936). — 23. Morrison, Roger B., The occurrence and origin of celestite and fluorite at Clay Center, Ohio (USA.). Am. Min. 20, 780—790 (1935). — 24. Haberlandt, H., Lumineszenzuntersuchungen an Fluoriten und anderen Mineralien. Sitzber. Akad. d. Wiss. IIa 143, 592, Wien 1934. — 25. Hintze, Carl, Handbuch der Mineralogie. I. Band, 4. Abt., 2. Hälfte, Berlin und Leipzig 1933, S. 1370. — 26. Ulrich, E. O. und Smith, W. S., Die Blei-, Zink- und Flußspatlager des westlichen Kentucky (USA.) Geol. Survey, Prof. Pap. No. 36, 207 S. Washington 1905. — 27. Goldschmidt, G., Untersuchungen über das Idrialin. Sitzber. Akad. Wiss., 80. Juliheft. Wien 1879. — 28. Scharizer, R., Über Idrialit. Verh. d. Geol. R.-Anstalt, S. 335. Wien 1881. — 29. Wrigt, F. E. und Allen, E. T., Curtisite a new organic mineral from Skaggs Springs, Californien. Am. Min. 15, 169—173 (1930). — 30. Schrötter, Baumgartners Z. f. Phys. 3, 245 (1835) und 4, 5 (1837).

Besprechungen.

Handbuch der Bodenlehre, herausgegeben von E. Blanck. I. Ergänzungsband. 621 S. mit 84 Abb. Verlag Julius Springer, Berlin 1939. Geh. 84.— RM., in Leinen 87.— RM.

Als das Handbuch der Bodenlehre in 10 umfangreichen Bänden in der kurzen Zeitspanne zwischen November 1928 und Mai 1932 erschien, wurde es von allen Seiten begrüßt als die moderne Zusammenfassung unseres Wissens auf diesem Gebiet. Der Erfolg bewies, daß eine solche Übersicht auch dann oder vielleicht gerade dann nützlich ist, wenn das dargestellte Gebiet in lebhafter Bewegung ist. Denn das war und ist die Wissenschaft vom Boden. In einer solchen Lage stellt sich dann bald das Bedürfnis nach Ergänzung heraus, so ist der vorliegende Band entstanden. Er bringt die Fortschritte in den für die moderne Bodenlehre wichtigen Kapiteln, während die Grundfächer und Schwesterdisziplinen sowie die rein praktischen Fragen unberücksichtigt blieben. Der Herausgeber hat den einzelnen Mitarbeitern weitgehende Freiheit gelassen. Er weist selbst im Vorwort auf die unterschiedliche Art der Behandlung hin. Während die einen „eine Wiedergabe des möglichst vollständigen neueren Schrifttums unter Verzicht auf kritische Verarbeitung des Gesamtmaterials“ erstreben, versuchen andere „durch Herausgreifen eines in der letzten Zeit besonders stark bearbeiteten Sondergebietes auf dem Gesamtgebiet ihres Arbeitsbereiches den Fortschritt zu kennzeichnen“.

Der Herausgeber selbst hat „die Lehre von der Entstehung und Verteilung der Böden an der Erdoberfläche“ bearbeitet. Eine Hochflut von Schriften war hier aufzuführen. Sie sind sehr sorgfältig zusammengestellt und man bedauert nur, daß der so erfahrene Bearbeiter sich aus grundsätzlichen Erwägungen der Kritik enthalten hat. So besteht die Gefahr, daß der Leser durch wertlose Arbeiten aufgehalten und irregeführt wird. Das Verhalten des Wassers im Boden behandeln F. Alten und W. Kurmies, vorwiegend vom Standpunkt Vagelers aus, und anschließend R. Melville das Verhalten des Bodens gegen Luft, Wärme, Elektrizität und Radioaktivität. Ein umfangreiches und für die Chemie der Erde besonders wichtiges Kapitel ist das über die chemische Beschaffenheit des Bodens von F. Scheffer und P. Schachtschabel. Hier werden einleitend die Minerale der Böden besprochen. Der Hauptteil ist dem Basenaustausch und den damit zusammenhängenden Fragen gewidmet. Ein Abschnitt über organische Bodenkoalte ist berührt sich mit dem von K. Maiwald bearbeiteten Kapitel über die Beschaffenheit des organischen Bodenanteils, das einen umfassenden Überblick über das Humusproblem bietet. Ein Kapitel über die Mikrobiologie des Bodens von A. Rippel, das über die spezielle Bodenkunde hinaus für die so zahlreichen mikrobiologischen Vorgänge an der Erdoberfläche klaren Aufschluß gibt, beschließt den Band.

Zusammenfassend darf festgestellt werden, daß diese neueste Zusammenfassung unseres Wissens vom Boden für alle daran interessierten höchst wertvoll ist.

Correns.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. völlig neu bearbeitete Auflage. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Systemnummern: 35, Aluminium Teil A Lief. 1—6, 1934—39, Teil B Lief. 1—2, 1933—34; 36, Gallium 1936; 37, Indium 1936; 38, Thallium; 39, Seltene Erden 1938. Verlag Chemie, Berlin.

Im Bande Aluminium enthält die erste Lieferung eine ausführliche Darstellung des Vorkommens aus der Feder des Mineralogen H. Ehrenberg, Aachen. Sie bringt als ersten Abschnitt das geochemische Verhalten dieses Elementes im wesentlichen nach V. M. Goldschmidt. Der erste geochemische Sonderungsprozeß der Elemente, die hypothetische Trennung in 3 flüssige Phasen, wird nur kurz angedeutet, der zweite, die fraktionierte Kristallisation der Schmelzflüsse der Lithosphäre, ist ausführlicher und der dritte, die Verwitterung, wieder kürzer dargestellt. Ein Kapitel über Metamorphose schließt sich an. Es folgt dann als zweiter Abschnitt eine recht eingehende Zusammenstellung der Minerale, die Aluminium, wenn auch in untergeordneter Menge, enthalten. In ihr sind alle wichtigen chemischen und kristallographischen Eigenschaften der Minerale und ihre bedeutenderen Fundorte aufgeführt. Die Besprechung der technisch nutzbaren Gesteine, also des Bauxits, Laterits und der verwandten Gesteine und ihrer Vorkommen bildet den dritten und letzten Abschnitt des Vorkommenteils. Überall ist sorgfältige Berücksichtigung der Literatur (bis 1. 1. 1934) festzustellen, so daß diese Lieferung für den Mineralogen und Geologen eine Fundgrube für Daten aus dem Bereich des anorganischen Stoffwechsels des Aluminiums bedeutet. Leider fehlt jeder Hinweis auf die Rolle dieses Elementes in der organischen Welt, obwohl sich bereits frühere Arbeiten damit beschäftigten und gerade in den letzten Jahren darüber diskutiert wurde.

Der nächste Teil der Lieferung, der die Gewinnung und die Darstellung des Aluminiums behandelt, wird allgemein großes Interesse finden, besonders wegen der Frage nach der Gewinnung gerade dieses Metalls aus relativ armen Lagerstätten, wie den so weit verbreiteten Tonen. Anschließend folgt die Beschreibung der Eigenschaften des Metalls, des Nachweises und der Bestimmung, der Oberflächenbehandlung und der Legierungen. Diese letzteren nehmen schon über die Hälfte des bis jetzt 1100 Seiten umfassenden Teiles A ein.

Im Teil B findet der Leser die Verbindungen des Aluminiums. Hier sind auch die physikalisch-chemischen Bildungsbedingungen und die synthetische Darstellung der Aluminiumminerale, insbesondere der Silikate, behandelt. Ferner findet man viele andere, für die Erforschung des Stoffwechsels der Erde nützliche Angaben, z. B. über das Verhalten der Hydroxyde und ihrer Sole und über deren Flockungswerte, desgleichen über die von Kaolinsuspensionen usw.

Eines der klassischen Elemente der Geochemie ist das Gallium, ist es doch das Musterbeispiel eines „getärrten“ Elementes. Das wird im Vorkommen teil auch gebührend berücksichtigt.

Im Gegensatz zu diesem Element ist das Indium noch nicht der Gegenstand einer systematischen Untersuchung geworden. Um so dankenswerter ist die hier vorliegende Sammlung der im Schrifttum weit zerstreuten Angaben.

Auch beim Thallium fehlt es noch an einer umfassenden Bearbeitung der Geochemie. Hier liegt aber, wie die vorliegende Lieferung zeigt, bereits so viel Material vor, daß sich die Grundzüge seiner Verteilung schon erkennen lassen. Beim Thallium wissen wir auch — im Gegensatz zu den beiden anderen Elementen — etwas über das Vorkommen in Organismen, es gehört zu den Elementen, die in Pflanzen und damit auch in Kohlen angereichert sind. Es

bildet auch einige selbständige Minerale, deren Eigenschaften ausführlich dargelegt sind.

In ein geochemisch sehr weit erforschtes Gebiet führt uns die nächste Lieferung, die das Vorkommen der seltenen Erden behandelt. Nach einer ausführlichen und interessanten historischen Einleitung sind dem Vorkommen fast ebensoviel Seiten gewidmet, wie dem des Aluminiums. Diese Ausführlichkeit wird sicher von allen an der Chemie der Erde interessierten dankbar aufgenommen werden. Nach einer Übersicht über das außerirdische Vorkommen folgt beim irdischen die ausführliche Darstellung der geo- und kristallchemischen Grundlagen, anschließend werden die Daten über das Vorkommen in Organismen mitgeteilt. Sehr eingehend werden dann die Mineralien der seltenen Erden mit ihren Eigenschaften behandelt. Eine topographische Übersicht über die wichtigsten Fundstätten bilden den Schluß.

Auch die vorliegenden Lieferungen können nur das schon bei früheren Besprechungen ausgesprochene Urteil bestätigen, daß das Handbuch ein sehr wichtiges Hilfsmittel für jeden an der Chemie der Erde Interessierten ist. Soeben hat der Verlag auch einen Probeband herausgebracht, der jedem Interessenten einen Einblick in die Fülle des in dem Handbuch Gebotenen vermittelt.

Correns.

Nomogramme zum Mineralbestimmen mit Röntgenstrahlen von Dr. phil. habil. Martin Mehmel (Rostock), Verlag der Deutsch. Min. Ges., Berlin 1939.

Debye-Scherrer(Pulver-)Aufnahmen finden seit langem zweifache Anwendung: zur Strukturbestimmung und zur Identifizierung von Stoffen. Im letzteren Fall ist es im allgemeinen üblich, Vergleichsaufnahmen von bekanntem Material herzustellen und entweder unmittelbar die Filme oder deren Ausmessungen nebeneinanderzustellen oder sich auf Schrifttumsangaben zu stützen. Eine wesentliche Vereinfachung bedeutet — wenigstens für uns Mineralogen — Mehmel's „Datensammlung zum Mineralbestimmen mit Röntgenstrahlen“ (Fortschritte d. Min. 23, 91—118, Berlin 1939), deren erster Teil nun auch in der viel übersichtlicheren graphischen Darstellungsart — als Nomogramme — erschienen ist. Über die Herstellung von Aufnahmen und Nomogrammen geben noch M. Mehmel (Ber. d. Deutsch. Keram. Ges. 19, 295—328, 1938) und C. W. Correns-M. Mehmel (Z. Krist. A, 94, 337—348, bes. 345ff., 1936) Aufschluß.

Die Nomogramme sind auf Millimeterpapier gezeichnet; als Abszissen wurden log sin ϑ aufgetragen, als Maßstab hat sich 0,1 im Logarithmus ± 2 cm gut bewährt. Als Ordinaten erscheinen die in sieben Stufen geschätzten Intensitäten: ss (2,5 mm), s (5 mm), ms (7,5 mm), m (10 mm), mst (12,5 mm), st (15 mm) und stst (20 mm). Außerdem ist die Beschaffenheit der Linien (scharf, breit, verwaschen, sehr verwaschen) dem logarithmischen Maßstab entsprechend berücksichtigt worden.

Da Pulveraufnahmen in den Min. Instituten mit Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlängen gemacht werden, hat Mehmel, um die Arbeit bei Vergleichen zu erleichtern, von jedem behandelten Mineral 3 Nomogramme entworfen, für $\text{CuK}\alpha$ -, $\text{FeK}\alpha$ - und $\text{CrK}\alpha$ -Strahlung.

Der Inhalt des Teiles I ist durch die Arbeitsrichtung des Rostocker Instituts unter C. W. Correns bestimmt: Sedimentpetrographie, im besonderen „Tonforschung“. Wir finden hier daher alle wesentlichen „Ton“ aufbauenden Minerale: Tiefquarz, Diaspor, Hydrargillit, Böhmit, Steinsalz, Kalkspat, Aragonit, Dolomit,

Augit, Hornblende, Glimmer, Glaukonit, Kaolinit, Halloysit, Metahalloysit, Montmorillonit und Feldspat.

Die Nomogramme sind durch Lochung voneinander abtrennbar und können nach Cu-, Fe-, Cr-Strahlung gesondert werden. Als Anordnung hat Mehmel (vgl. „Datensammlung“) sich der Systematik des Klockmann-Ramdohrschen Lehrbuches angeschlossen.

Besonders vorteilhaft gestaltet sich die Verwendung der Nomogramme, wenn es sich um die Entzifferung von Mineralgemengen (z. B. bei Tonen) handelt. An Stelle von Kolonnen zahlreicher nackter Zahlen zeigt die graphische Darstellung, etwas übertrieben gesagt, „mit einem Blick“ Gemeinsames und Unterschiedliches, Zahl, Abstände, Stärken und Beschaffenheit der Linien.

Mehmel und als Herausgeber die Deutsche Mineralogische Gesellschaft haben mit diesem Teil I ein großes und wichtiges Werk in Angriff genommen. Alle, die diese Methode bei mineralogisch-petrographischen Untersuchungen anwenden, wünschen, daß recht bald weitere Lieferungen der mineralogischen Nomogramme erscheinen mögen. Vielleicht wäre es von Vorteil, wenn dazu Sachbearbeiter anderer Mineralgruppen herangezogen würden.

Heinz Meixner.

**Untersuchungen über die rezente und fossile
Verwitterung der Gesteine innerhalb Deutsch-
lands, zugleich ein Beitrag zur Kenntnis der alten
Landoberflächenbildungen der deutschen
Mittelgebirgsländer.**

Teil II.

Von E. Blanck und R. Melville
unter Mitarbeit von B. Bocht.

**4. Über rezente und fossile Verwitterung
der devonischen Gesteine des Rheinischen Schiefer-
gebirges und angrenzender Gebiete.**

Wie in einer früheren Arbeit¹⁾ gezeigt werden konnte, entsprechen die im südlichen Verbreitungsgebiet des Taunusquarzits vorhandenen Verwitterungsprodukte oftmals nicht dem normalen Verwitterungsvorgang, wie er aus der Zusammensetzung des Quarzits theoretisch abgeleitet werden müßte, denn seine rezente Verwitterung läßt schon weit lehmigere Bildungen hervorgehen als selbst bei Berücksichtigung des oftmals eingelagerten Schiefergehaltes des Gesteins zu erwarten ist. Jedoch stößt man außerdem auch auf Verwitterungerscheinungen, die auf eine viel tiefer gehende Zersetzung hinweisen und demnach darauf hindeuten, daß es sich in ihnen um Produkte aus der Vorzeit, also fossile Bildungen, handelt. Es mag daher nicht unerwähnt bleiben, daß diese Feststellungen, sowie insbesondere das Auftreten der sich im Gebiet des Niederwaldes stellenweise zeigenden, stark rot gefärbten Tone die erste Veranlassung und den Ausgangspunkt aller unserer Untersuchungen über die fossilen Verwitterungerscheinungen innerhalb Deutschlands gegeben haben. Dem einen von uns fielen sie schon vor etwa 40 Jahren bei einem Besuch des Niederwaldes auf, ohne jedoch damals aus naheliegenden Gründen zu einer wissenschaftlichen Behandlung werden zu können, denn zu jener Zeit standen Probleme regionaler, vorzeitlicher Verwitterungerscheinungen noch gänzlich außerhalb der Möglichkeit einer wissenschaft-

¹⁾ R. Melville, Über auffällige Verwitterungerscheinungen am Taunusquarzit im südwestlichen Verbreitungsgebiet seines Vorkommens. Chemie der Erde 11, 498 (1938).

lichen Diskussion. Erst viel später nach Ausbildung der regionalen Bodenzonenlehre und Einsicht dessen, daß die an der Oberfläche der Erde auftretenden Verwitterungsprodukte nicht ausschließlich das Werk der jüngsten Erdentwicklungsepochen zu sein brauchen, wie solches von rein geologischer Erkenntnis aus gewonnen wurde, ermöglichte die Inangriffnahme der Erforschung derartiger Verwitterungsgebilde, die gewissermaßen als Fremdlingssformen innerhalb eines regionalklimatisch bedingten gleichartigen Bodengebietes und nicht als „edaphische“ Formen¹⁾ auftreten.

Eine Bestätigung des oben hervorgehobenen Sachverhältnisses bezüglich der auffällig abweichenden Beschaffenheit des Verwitterungsproduktes des Taunusquarzits von seinem Muttergestein erbringt die Untersuchung eines weiteren Verwitterungsprofils dieses unterdevonischen Gesteins am Teufelskadrich in der Kammerforst, am rechten Ufer des Rheins etwa 3½ km nördlich von Aßmannshausen gelegen, das als erstes Profil dieser Abhandlung besprochen sein möge.

Nach den Angaben von A. Leppla²⁾ ist das vorliegende Gestein als unterer Taunusquarzit anzusprechen. An genannter Lokalität steht der Quarzit in einem mindestens 30 m tiefen, durch Tagebau freigelegten Aufschluß an, er wird von weichen, weißen schieferigen Einlagen durchsetzt und hangend von Zersetzungssprodukten in Gestalt eines ca. 50 cm starken Bodenilluvialhorizontes und eines Bleichhorizontes von 10—30 cm Mächtigkeit überlagert, denen sich zu oberst der rezente Verwitterungsboden anschließt, der aber nicht analysiert wurde.

In den der chemischen Untersuchung unterworfenen Proben handelt es sich in:

Probe 1 um einen, dichten, hellgrau bis weiß gefärbten, festen Quarzit, der verhältnismäßig selten kleine, hellweiße Glimmereinsprenglinge aufweist. Auf Spalt- und Kluftflächen ist er durch Ausscheidungen von Limonit etwas bräunlichgelb angefärbt.

Probe 2 stellt einen weiß aussehenden, weichen, fast völlig zersetzten Schiefer oder Phyllit dar, der z. T. zu einem weißen Gesteinsmehl zerfallen ist (Analyse des Gesteins).

Probe 3 ist ein feines Gesteinsmehl von hellgelblichbrauner Färbung, vermischt mit stark angegriffenen Quarzitbruchstücken, die etwas dunkler grau gefärbt und mit gelben Adern durchzogen sind.

¹⁾ Vgl. E. Kaiser, Über eine Grundfrage der natürlichen Verwitterung und die chemische Verwitterung der Bausteine im Vergleich mit der in der freien Natur. *Chemie der Erde* 4, 293 (1930). — E. Kaiser, Über edaphisch bedingte geologische Vorgänge und Erscheinungen. *Sitzber. d. B. Akad. d. Wiss., München* 1928, *Math. Naturw. Abt.* 37.

²⁾ A. Leppla, Erl. z. Geol. Spez. Karte v. Preuß. Bl. Preßberg-Rüdesheim, Berlin 1904, 21.

Die Quarzitbruchstücke führen gleichfalls gelegentlich hellen Glimmer in kleinen Fetzen wie Probe 1 (Analyse des Gesteinsmehls).

Probe 4 setzt sich ebenfalls aus Gesteinsbruchstücken und Gesteinsmehl zusammen. Erstere erscheinen noch etwas stärker angegriffen und sind mit nur dünner, gelber, z. T. auch stellenweise rötlicher Rinde überzogen. Die Eigenfarbe der Gesteinsbruchstücke ist grau, es liegt in ihnen der gleiche Quarzit wie in Probe 1 vor. Der Mehlannteil unter 2 mm Korngröße ist etwas heller als der der Probe 3 gefärbt (Analyse des Gesteinsmehls).

Gesamtanalysen.

	1 %	3 %	4 %	2 %
SiO ₂	92,67	78,88	77,01	62,45
TiO ₂	0,37	0,69	0,82	0,71
Al ₂ O ₃	3,13	11,85	12,66	23,46
Fe ₂ O ₃	0,90	1,60	1,53	2,59
Mn ₃ O ₄	—	—	—	Sp.
CaO	0,36	0,37	0,35	0,49
MgO	0,39	0,71	0,58	1,18
K ₂ O	0,94	2,38	1,89	3,97
Na ₂ O	0,39	0,45	0,40	0,41
P ₂ O ₅	Sp.	Sp.	0,01	Sp.
SO ₃	—	0,01	0,03	—
Hydratwasser . . .	0,63	2,75	4,02	4,55
Feuchtigkeit . . .	0,13	0,48	0,76	0,41
Summe:	99,91	100,17	100,06	100,22

Umgerechnet auf wasserfreie Substanz ergeben sich nachstehende Werte:

	1 %	3 %	4 %	2 %
SiO ₂	92,87	79,13	77,55	62,57
TiO ₂	0,37	0,69	0,83	0,71
Al ₂ O ₃	3,14	11,89	12,75	23,51
Fe ₂ O ₃	0,90	1,60	1,54	2,60
Mn ₃ O ₄	—	—	—	Sp.
CaO	0,36	0,37	0,35	0,49
MgO	0,39	0,71	0,58	1,18
K ₂ O	0,94	2,39	1,90	3,98
Na ₂ O	0,39	0,45	0,40	0,41
P ₂ O ₅	Sp.	Sp.	0,01	Sp.
SO ₃	—	0,01	0,03	—
Hydr. H ₂ O . . .	0,63	2,76	4,05	4,56
Summe:	99,99	100,00	99,99	100,01

Ein Vergleich der ersten drei Proben 1, 3 und 4 miteinander läßt erkennen, daß der Kieselsäuregehalt mit zunehmender Verwitterung abgenommen, der Gehalt an Titansäure und Tonerde dagegen Vermehrung erfahren hat. Auch das Eisen hat zugenommen, ebenso wie die Magnesia und das Kali, dagegen sind Kalk und Natron kaum verändert worden. Das Hydratwasser hat mit dem Grade der Aufbereitung zugenommen, und wenn Schwefelsäure und Phosphorsäure in der Probe 4 vermehrt erscheinen, so hängt dies wahrscheinlicherweise damit zusammen, daß die Bleichschicht schon unter dem Einfluß des Pflanzenwuchses des sie überlagernden rezenten Verwitterungsbodens steht. Die Beschaffenheit der Probe 3 als Illuvialhorizont gegenüber der Bleichschicht tritt zwar durch ihren etwas höheren Gehalt an Eisen, Kalk, Magnesia, Kali und Natron in Erscheinung, doch ist dieses nur verhältnismäßig gering der Fall, was denn auch durch die nachfolgenden Befunde der Salzsäureauszüge beider Proben eine Bestätigung findet, insofern als von einem eigentlichen Illuvialhorizont kaum gesprochen werden kann. Allerdings ist auch nicht zu vergessen, daß bei dem nur sehr geringen Gehalt des Quarzitgesteins an wanderungsfähigen Bestandteilen ein eigentlicher Illuvialhorizont kaum zur Ausbildung gelangen kann.

HCl-Auszug der Probe 3 und 4.

Probe 3.

SiO_2	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	SO_3	(H_2O^-)
HCl-karb.-											
lösdl.	lösdl.										
%	%	%	%	$\frac{1}{2}$	%	%	%	%	%	%	%
0,13 (0,51)	—	0,85	0,50	0,07	0,08	0,11	0,01	Sp.	0,01	(0,61)	

Glühverl.	Unlösdl.	Rückstand	Summe
%	%	%	
3,31	94,89	99,96	

Probe 4.

%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
0,14 (0,55)	Sp.	1,17	0,56	0,09	0,09	0,12	0,02	0,01	0,02	(1,11)	
				%	%	%					
				4,85	92,93	100,00					

Die erhebliche Zunahme des Tonerdegehaltes, wie sie sich in den Proben 3 und 4 darstellt, dürfte aber nun wohl kaum allein auf den verhältnismäßig tonerdearmen Quarzit zurückzuführen sein, sondern sie kann auch aus dem verwitterten Schiefermaterial durch Bei-

mischung von Tonerde hervorgerufen worden sein. Vielleicht haben auch die übrigen in größerer Menge im Schiefer enthaltenen Bestandteile zu einer Erhöhung der betreffenden Gehalte daran mit beigetragen. Der innige Zusammenhang der Schiefereinlagen mit dem Quarzit macht es durchaus wahrscheinlich, daß beide Gesteine an der Zusammensetzung des Verwitterungsproduktes einen Anteil haben, denn, trotzdem hier wieder, genau so wie in dem früher festgestellten Verwitterungsverlauf des Taunusquarzits am Wege vom Jagdschloß Niederwald nach Aulhausen, auf eine starke Zunahme der Tonerde erkannt werden mußte, so erscheint auch hier ihre so überaus reichliche Zunahme nicht allein auf den geringen Gehalt an Tonerde des Quarzits zurückgeführt werden zu können. Gleichermaßen gilt hinsichtlich des Kaligehaltes, der dem Gehalt an Glimmer entspricht, und vielleicht auch noch für das Eisen und die Magnesia. Man erkennt also im großen und ganzen die nämlichen Beziehungen wie sie in der vorerwähnten Arbeit zum Ausdruck kommen. Außerdem liegt hier aber jedenfalls eine durchaus rezente Bildungsweise vor.

Da, wie schon anfangs darauf hingedeutet, das Auftreten von intensiv rot gefärbten, fetten Tonen gewissermaßen als ein Indicium der Anwesenheit und des Vorkommens tertärer Verwitterungsscheinungen gelten kann, so war auf unseren Erkundungsfahrten unser Augenmerk stets auf das Auftreten solcher gerichtet. So wurde denn auch in der Gegend nördlich von Montabaur von uns eine Reihe von Tongruben besichtigt, doch fand sich an keiner Stelle das Liegende der Tone im aufgeschlossenen Zustande vor. Die Tone waren fett, fast immer weiß, jedoch manchmal auch rosa, gelb und orangerot gefärbt. Erst bei dem Orte Dernbach nördlich von Montabaur stießen wir in einem Tagebau unter tertärer und diluvialer Überdeckung auf tiefgreifend verwitterte Schichten des Devons. Nach der geologischen Übersichtskarte 1:200000 dürfte es sich in diesem Devon um den Koblenzquarzit des oberen Unterdevons (tu 3q) handeln, während für die Tertiärablagerungen in dieser Gegend die Braunkohlenstufe des Untermiozäns (mi u) angegeben wird. Das devonische Gestein scheint eine Sandsteinbildung gewesen zu sein, die heute durch viele Klüfte durchsetzt ist, die mit schwarzen, verfestigten Eisenmanganbändern ausgefüllt sind, wogegen das Gestein selbst mürbe, sandig bzw. tonig geworden ist und zugleich rote und gelbe Farben angenommen hat. Diese Bildung, die wohl noch die ursprüngliche Lagerung des Devons zeigt, wird überdeckt durch einen roten bis rotbraunen Verwitterungsbon, der im unteren Teil noch ziemlich häufig Bruchstücke von den Eisenmanganbändern enthält. Nach oben hin folgt eine kleine Schotterbank und dann gelblichbrauner Lehm mit Schottern der tertiären bis diluvialen Überdeckung. Die eigentlichen Tertiärablagerungen sind

durch eine Verwerfung gegen dieses Verwitterungsprofil abgesetzt. Sie bestehen aus roten und braunen Tonen und Vererzungsgesetzen mit mächtigen Konglomeratbänken. Die Konglomerate zeigen im schwarzbraunen, harten Bindemittel z. T. grobe Kiese, z. T. feinste Quarzsplinterchen.

Folgendes Probenmaterial wurde zur Untersuchung entnommen:

1. Zersetzes Devon von feinerdiger, sandiger, etwas lehmiger Beschaffenheit und rostroter Färbung. Darin liegen kleine aus dem Sandstein aufgelöste Steinchen, die mit gleichartigem, rostrottem Material überzogen sind. Die Steinchen sind z. T. abgerundet und bestehen aus den Fragmenten des Sandsteins, der rot gefärbt ist. Auch z. T. größere, bis $\frac{1}{2}$ cm Umfang erreichende, weiße Quarze sind vorhanden.

2. Desgleichen wie Probe 1, aber hellgelb gefärbtes Aufbereitungspraktikum. In diesem finden sich gelbe mit dem feinen Material des Aufbereitungspraktikums überzogene Steinchen, die aus den Konkretionssubstanzen der Probe 3 sowie auch aus Quarz, rotem Sandstein und Sandsteinkonkretionen bestehen.

3. Eisen-Mangan-Verkittungen eines bankförmigen, plattigen Sandsteingesteins. Die Überzüge der Krustenbildung sind gelb bis rosarot, teilweise auch hellrot gefärbt, soweit nicht schwarze Überzüge und weiße Ausscheidungen vorhanden sind. Ihre ganze Masse ist stark zersetzt und vererzt. (Das Sandsteingestein ist dem später zu erörternden Sandstein von Elsenroth nicht unähnlich.)

4. Oberste Schicht des zersetzen Devons. Der feinerdige Anteil stellt sich als ein toniges Produkt von karminroter Farbe dar. Die in ihm enthaltenen Steinchen von einer Größe bis zu 3 cm bestehen aus einer roten, tonigen, konkretionären Masse sowie auch aus rotem Sandstein. Alle Anteile sind mehr oder weniger gerundet.

5. Rote Partien oder Einlagerungen aus dem zersetzen Devon. Der feinerdige Anteil ist stark sandiger als der der Probe 4 und auch weit intensiver rot gefärbt. Die Anteile über 2 mm Korngröße liegen in Gestalt von Zusammenkittungen von Sandstein oder Sand mit Eisen- und Manganausscheidungen von glaskopfförmiger Beschaffenheit vor. Sie sind intensiv rot oder schwarz gefärbt.

6. Roter Ton aus der tertiären Deckschicht. Er ist karminrot gefärbt, und seine feinerdigen Anteile sind krümelig ausgebildet. In diesen sind noch Bruchstücke und Reste der vererzten, konkretionären Sandsteinbildungen der Probe 3 vorhanden, die gelbrot angefärbt sind.

7. Hellblau gefärbter Ton, der in seinen groben Bruchstücken und Krümeln teilweise mit dunkel- und hellbraunen Eisenausscheidungen überzogen ist. Auch ist der hellblaue Ton durchsetzt mit hellgelben

und bräunlichen Anteilen. Die größeren Bruchstücke machen den Eindruck einer brecciösen Bildung, die aber in Wirklichkeit nicht vorliegt. Er findet sich in abgerollten Stücken in der Probe, aus der er vorsichtig herausgearbeitet wurde.

Im liegenden, zersetzten Devon kommen auch Eisenschwarten, ebenso konglomeratische Bildungen mit einer eisen-manganhaltigen Bindesubstanz von roter und schwarzer Färbung vor, die aber nicht analysiert wurden, sie zeigen sich z. T. als etwas gelblich verfärbte Gebilde. In ihnen sind größere Quarzgerölle bis zu Nußgröße enthalten.

Es liegt hier also ein Verwitterungsprofil devonischen Sandsteins unter Tertiärbedeckung vor, das erstmalig das an Ort und Stelle verwitterte Devon wiedergibt, dann aber auch die weiteren Umwandlungsprodukte desselben erkennen läßt, wie sie sich in Gestalt konkretionärer, konglomeratischer und toniger Gebilde zu einer späteren Zeit aus den Devonüberresten bis zur Bildung der tertiären Deckschicht wohl unter Mitwirkung erodierender Einflüsse entwickelt haben. Ihre zeitliche Entstehungsweise ist somit durch die überlagernden Tertiärgebilde festgelegt. Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß sich die Lagerungsverhältnisse dieses Profils nur zur Zeit der Probeentnahme im Oktober 1938 in besagter Weise einwandfrei haben erkennen lassen, daß aber durch den für technische Zwecke sehr schnell erfolgten Abbau des ganzen Aufschlusses schon bei einem zweiten Besuch desselben im Sommer 1939 nichts mehr in dieser Richtung festzustellen war.

Die Ergebnisse der durchgeföhrten chemischen Untersuchungen stellten sich folgendermaßen:

Gesamtanalysen.

	1 %	2 %	3 %	4 %	5 %	6 %	7 %
SiO ₂	60,68	69,08	36,06	33,18	61,30	31,83	39,83
TiO ₂	0,39	0,39	0,36	1,15	0,52	0,86	0,50
Al ₂ O ₃	13,72	14,83	5,99	26,52	8,96	25,30	34,24
Fe ₂ O ₃	13,45	5,60	42,38	19,59	18,07	25,29	3,70
Mn ₃ O ₄	1,17	0,67	3,37	1,18	1,99	0,44	0,15
CaO	0,19	0,28	0,10	0,21	0,18	0,13	0,40
MgO	0,78	0,93	0,52	0,63	0,73	0,55	0,42
K ₂ O	0,57	0,85	0,37	0,13	0,16	0,14	0,10
Na ₂ O	0,10	0,13	0,08	0,07	0,10	0,10	0,03
P ₂ O ₅	0,19	0,17	—	0,45	0,36	0,30	0,96
SO ₃	0,04	0,03	Sp.	0,04	0,01	0,04	0,12
Hydr. H ₂ O	7,91	6,57	9,61	14,61	6,61	13,54	13,36
Feuchtigkeit . . .	0,86	0,53	1,36	2,90	1,53	2,50	7,88
Summe:	100,05	100,06	100,20	100,66	100,52	101,02	101,69

Dieselben wasserfrei berechnet.

	1 %	2 %	3 %	4 %	5 %	6 %	7 %
SiO ₂	61,17	69,41	36,48	33,94	61,93	32,31	42,46
TiO ₂	0,39	0,39	0,36	1,18	0,53	0,87	0,53
Al ₂ O ₃	13,83	14,90	6,06	27,13	9,05	25,68	36,50
Fe ₂ O ₃	13,56	5,63	42,88	20,04	18,25	25,67	3,94
Mn ₃ O ₄	1,18	0,67	3,41	1,21	2,01	0,45	0,16
CaO	0,19	0,28	0,10	0,21	0,18	0,13	0,43
MgO	0,79	0,93	0,53	0,64	0,74	0,56	0,45
K ₂ O	0,57	0,85	0,37	0,13	0,16	0,14	0,11
Na ₂ O	0,10	0,13	0,08	0,07	0,10	0,10	0,03
P ₂ O ₅	0,19	0,17	—	0,46	0,36	0,30	1,02
SO ₃	0,04	0,03	Sp.	0,04	0,01	0,04	0,13
Hydr. H ₂ O . . .	7,97	6,60	9,72	14,94	6,68	13,74	14,24
Summe:	99,98	99,99	99,99	99,99	100,00	99,99	100,00

Wie schon dargelegt, liegen in den Proben 1, 2, 4 und 5 unmittelbare Verwitterungsprodukte eines Sandsteins vor, doch muß bei dem verhältnismäßig geringen Gehalt der Proben 1, 2 und 5 an Kieselsäure schon eine recht beträchtliche Aufbereitung bis zu ihrem Zustandekommen Platz gegriffen haben, da ein unverwitterter Sandstein bekanntermaßen einen unvergleichlich höheren Gehalt daran hat. In Probe 4, dem zu oberst liegenden Aufbereitungsprodukt, ist der Kieselsäuregehalt noch beträchtlicher erniedrigt, dafür aber der Gehalt an Al₂O₃ und Fe₂O₃, der in Probe 1, 2 und 5 schon für Sandsteinabkömmlinge relativ hoch ist, ganz erheblich vermehrt worden. Es ist daher nicht von der Hand zu weisen, daß dieses letzte Produkt aus den Verwitterungsprodukten des Sandsteins durch teilweise Aus- und Umschlämzung hervorgegangen ist und spricht die abgerundete bzw. abgerollte Beschaffenheit der in dieser Probe vorhandenen größeren Gesteinsbruchstücke der verschiedensten Art gleichfalls dafür. Daß andererseits starke stoffliche Umsetzungen unter dem Einfluß von Verwitterungslösungen stattgefunden haben, läßt sich des weiteren aus der Anwesenheit der Eisen-Mangankrusten und Verkittungen des Sandsteins und der konkretionären Gebilde, wie sie in Probe 3 zur Feststellung gelangten, entnehmen, und auch die verschiedenen Eisen- und Mangangehalte der einzelnen Schichten weisen deutlich darauf hin. Alles gemeinsam spricht also für eine stattgefundene, durchaus starke Verwitterung des devonischen Sandsteins.

Im roten Ton (6) der tertiären Deckschicht finden sich noch die nämlichen Materialien aus den einzelnen Devonverwitterungsschichten und Gebilden, er ist als ein unmittelbares Zusammenschlämungsprodukt dieser Detritate aufzufassen und ein Gebilde

der tertiären Verwitterung. Er führt daher auch, genau so wie Probe 4, einen sehr hohen Gehalt an Al_2O_3 und Fe_2O_3 und weist wie diese die größte Verminderung an Kieselsäure auf. Probe 7 stellt sich als ein Einschluß des tertiären Dektons dar, der vermutlich auch aus Verwitterungsprodukten tertiären Alters hervorgegangen ist. Er wird vom Diluvium überdeckt. Daß es sich in den vorliegenden devonischen Schichten nur um Aufbereitungsprodukte von Sandsteinen gehandelt haben kann, geht auch daraus hervor, daß der Gehalt aller Proben an Alkalien und Erdalkalien nur recht gering ist, so daß Phyllite oder Tonschiefer, die doch immerhin einen größeren Teil von Glimmersubstanz u. dgl. führen, nicht als Ausgangsgestein in Frage kommen. Die nachfolgend wiedergegebenen Salzsäureauszüge einiger dieser Proben lassen die nämlichen Schlußfolgerungen hinsichtlich der chemischen Aufbereitung zu, denn sie weisen auf eine starke Löslichmachung der Tonerde, insbesondere aber des Eisens hin, jedoch auch die Alkalien und Erdalkalien lassen teilweise einen hohen Löslichkeitsgrad erkennen, der im allgemeinen mit zunehmender Aufbereitung wächst.

Salzsäure-Auszüge.

	1 %	2 %	4 %	5 %	6 %
SiO_2 HCl-lösl. . .	0,32	0,18	0,23	0,26	0,31
karb.-lösl. . .	(0,61)	(1,32)	(1,58)	(1,52)	(1,45)
TiO_2	0,01	0,01	0,11	0,03	0,19
Al_2O_3	2,31	1,48	6,10	3,05	4,34
Fe_2O_3	12,29	4,99	15,96	15,74	20,03
CaO	0,13	0,13	0,12	0,04	0,09
MgO	0,06	0,05	0,13	0,15	0,12
K_2O	0,01	0,02	0,03	0,05	0,02
Na_2O	0,02	0,01	0,03	0,03	0,03
P_2O_5	0,19	0,17	0,45	0,36	0,30
SO_3	0,04	0,03	0,04	0,01	0,04
(H_2O)	(2,19)	(1,78)	(6,49)	(2,35)	(5,67)
Glühverlust . . .	9,18	7,61	18,53	7,99	17,58
Unlös. Rückstand	75,92	85,56	58,38	72,20	57,20
Summe:	100,48	100,24	100,11	99,91	100,25

Über weitere, vermutlich tertiäre Verwitterungserscheinungen devonischer Quarzite und Sandsteine wurden wir durch folgende Beobachtungen unterrichtet. So zeigten sich z.B. an der Straße von Montabaur 2—3 km vor Hilscheid dicht östlich von Punkt 360 Koblenz-quarzite, die auf den Klüften leichte Rötung aufweisen. An der Straße von Grenzhausen nach Bendorf nördlich von Vallendar unmittelbar auf der Höhe bei Grenzhausen waren in einigen etwa metertiefen Löchern

verwitterte Devonschichten unter Diluvialbedeckung angeschnitten. Die Sandsteine zeigten gelbe und rote Verwitterungsfarben. In den kleinen Braunkohlenquarzitgruben in der Gegend zwischen Siegburg und Neustadt a. d. Wied suchten wir vergeblich nach dem Liegenden der Braunkohlenquarzite, das nach O. Burre¹⁾ aus den Verwitterungsprodukten der devonischen Schiefer bestehen soll. Nur in einem kleinen Aufschluß in Gestalt eines Erdloches bei Etscheid wurden unter den festen Quarzitbänken olivgrau gefärbte Tone mit kleinen Steinen, die wohl Reste des Devonsteins darstellen können, gefunden. Diese Bruchstücke oder Steine, die in zwei Ausbildungsarten vorliegen und sowohl den Schichten unter und über dem Quarzit entnommen sind, erweisen sich im ersten Fall als stark verwitterte, kleinkörnige, mit wenig kleinen Glimmerblättchen ausgestattete Sandsteine von hellgelblich brauner Farbe, welch letztere dem Augenschein nach auf eine Durchtränkung der Gesteinsmasse mit Eisenmanganlösungen zurückzuführen ist. Diese Vererzung ist aber hier noch nicht so weit vorgeschritten, daß man die Sandsteinstruktur nicht mehr erkennen könnte. Sie sind zumeist überzogen mit einer hellgelb gefärbten tonigen, nicht allzu starken Verwitterungsmasse. Im zweiten Fall sind es völlig durch Eisen- und Manganlösungen vererzte Bruchstücke von harter und fester Beschaffenheit. Ihre Sandsteinstruktur ist nicht mehr erkennbar und sie zeigen sich als deutlich abgerundete Gebilde, jedoch nicht im Sinne von eigentlichen Geröllen, sondern als mit einer Art „Wüstenlack“ überzogene, geglättet und glänzend erscheinende Bildungen von oberflächlich dunkelbrauner Farbe. Nach dem Zerschlagen geben sie sich im Innern gleichfalls als durchaus vererzte, schwarzbraun gefärbte Relikte zu erkennen. Es liegt daher wohl kaum ein Zweifel vor, daß sie eine starke Umwandlung durchgemacht haben dürfen, und zwar eine solche, die auf terrestre Verwitterungerscheinungen z. T. arider Art hindeutet.

An einer Wegkreuzung in der Gegend von Altennümbricht zwischen Ruppichteroth und Wiel fanden sich nur schlecht aufgeschlossen geringe Reste von Tertiärtonen über devonischen Sandsteinen, so daß dieser Profilaufschluß nicht zur Untersuchung herangezogen wurde. Wohl aber zeigte sich ein guter Aufschluß derselben Art in der Ziegeleigrube der Homberger Dampfziegelei Lutter & Co. in Elsenroth, dicht westlich des genannten Ortes. Die Lagerung der dort aufgeschlossenen Schichten stellt sich von oben nach unten etwa folgendermaßen:

1. Rezente Ackerkrume von etwa 50 cm Mächtigkeit.
2. Gelbbrauner, lößartiger Lehm von wenigen Dezimetern bis zu 2 m Tiefe.

¹⁾ Vgl. O. Burre, Das Oberoligozän und die Quarzitlagerstätten unmittelbar östlich des Siebengebirges. Arch f. Lagerstättenforschg., Heft 47. Berlin 1930.

3. Nahezu horizontal gelagerte tertiäre Sande und Tone von gelber, roter und weißer Farbe, 1,20 m mächtig. Dem Augenschein nach sind sie unmittelbar aus den unterlagernden, verwitterten, devonischen Schichten hervorgegangen. Sie unterscheiden sich von ihnen nur dadurch, daß sie nicht mehr die schräg einfallende bankige Lagerung des ursprünglichen Devons zeigen, so daß eine deutliche Diskordanz zwischen den tertiären Sanden und dem verwitterten Devon vorhanden ist.
4. Die devonischen Schichten bestehen aus Sandsteinen in Wechsellegerung mit schieferig ausgebildeten Partien. Der Sandstein ist größtenteils durch Verwitterung rot gefärbt, nach oben hin zeigt er sich aber auch gelblich und an einigen Stellen sogar ziemlich stark vererzt und bandförmig ausgebildet. Weiter in der Tiefe ist er rein weiß und auch noch vollkommen mürbe. Die schieferigen Schichten sind zu einem weißen Ton übergegangen.

Zur chemischen Untersuchung gelangten nachstehende Proben:

1. Sehr kleinkörniger, vollkommen zersetzer, weißer bis gelblich durch Eisenausscheidungen gefarbter Sandstein. Er ist mürbe und zerfällt leicht, ist stellenweise von kleinen schwarzen Streifen (Mn?) durchzogen. Teilweise sind in ihm weiße, glänzende, kleine Glimmerblättchen sichtbar.

2. Derselbe kleinkörnige Sandstein, aber rötlichrosa gefärbt, gleichfalls in Bruchstücken vorliegend, jedoch härter und fester als Probe 1. Weiße Glimmerblättchen sind gleichfalls, aber etwas häufiger zugegen.

3. Desgleichen gelb gefarbter Sandstein, etwas weicher denn Probe 2 und auch in Bruchstücken vorliegend. Glimmeranteilnahme wie in 2, schwarze Streifen wie in 1. Alle drei Sandsteinproben gehören unmittelbar zusammen.

4. Weißer, völlig zersetzer Tonschiefer mit gelbem Anflug und gelblichen Partien. Es lassen sich in ihm ebenso kleine Glimmerblättchen, wie in den Sandsteinproben vorhanden sind, erkennen.

5. Hellrötlich gefarbter, feiner Sand; darin abgerollte, kleine Bruchstücke des roten Sandsteins der Probe 2, also wohl ein Auswaschungsprodukt darstellend.

7. Feiner toniger Sand; darin Bruchstücke des rötlichen, vererzten Sandsteins und tonige schieferige Gesteinsanteile, die Stücke sind z. T. mit einer braunen „Patina“ überzogen, die eine mattglänzende Oberfläche besitzt. Auch quarzitische, glimmerführende Sandsteinstücke, die oberflächlich in gleicher Weise ausgebildet sind, finden sich vor, und es sind alle diese Gesteinsbruchstücke mehr oder weniger stark vererzt.

8. Hellgelber, feiner lehmiger Sand, in ihm sind die vorhandenen Gesteinsbruchstücke von rötlichem Sandstein mit schwarzen Bändern und von grau gefärbtem, quarzitischem Sandstein mehr oder weniger stark abgerollt.

Eine weitere Probe, nämlich ein völlig auf den Schichtflächen vererzter, harter und fester Sandstein (5) von der Art der Probe 1, jedoch von schwärzlicher und gelbbräunlicher, teilweise auch rötlingsbrauner Farbtönung wurde nicht, da als überflüssig erscheinend, analysiert. Es hat den Anschein, als wenn seine ursprüngliche Färbung grau gewesen ist, nunmehr aber durch die Vererzung verdeckt wird.

Gesamtanalysen.

	1 %	2 %	3 %	4 %	6 %	7 %	8 %
SiO ₂	80,92	80,33	81,35	57,42	82,10	69,41	81,09
TiO ₂	0,85	0,75	0,64	0,79	0,73	0,89	1,02
Al ₂ O ₃	11,41	10,50	7,80	26,71	8,87	17,97	10,00
Fe ₂ O ₃	1,63	2,75	4,24	2,57	2,75	2,87	1,69
Mn ₃ O ₄	—	—	—	—	Sp.	—	—
CaO	0,47	0,42	0,80	0,92	1,26	1,27	0,84
MgO	0,73	0,70	0,56	1,27	0,58	1,19	0,50
K ₂ O	0,85	0,72	1,00	4,29	0,38	0,95	1,04
Na ₂ O	0,10	0,09	0,12	0,48	0,04	0,05	0,09
P ₂ O ₅	—	—	Sp.	Sp.	—	Sp.	—
SO ₃	0,14	0,10	0,07	0,07	0,14	0,07	0,02
Hydr. H ₂ O . . .	2,71	2,85	3,11	5,08	3,03	4,34	3,70
Feuchtigkeit . .	0,50	0,52	0,42	0,81	0,82	1,06	0,74
Summe:	100,31	99,73	100,11	100,41	100,70	100,07	100,73

Dieselben wasserfrei berechnet.

	1 %	2 %	3 %	4 %	6 %	7 %	8 %
SiO ₂	81,07	80,97	81,60	57,65	82,20	70,10	81,10
TiO ₂	0,85	0,76	0,64	0,79	0,73	0,90	1,02
Al ₂ O ₃	11,43	10,58	7,82	26,82	8,88	18,15	10,00
Fe ₂ O ₃	1,63	2,77	4,25	2,58	2,75	2,90	1,69
Mn ₃ O ₄	—	—	—	—	Sp.	—	—
CaO	0,47	0,42	0,80	0,92	1,26	1,28	0,84
MgO	0,73	0,71	0,56	1,28	0,58	1,20	0,50
K ₂ O	0,85	0,73	1,00	4,31	0,38	0,96	1,04
Na ₂ O	0,10	0,09	0,12	0,48	0,04	0,05	0,09
P ₂ O ₅	—	—	Sp.	Sp.	—	Sp.	—
SO ₃	0,14	0,10	0,07	0,07	0,14	0,07	0,02
Hydr. H ₂ O . . .	2,72	2,87	3,12	5,10	3,03	4,38	3,70
Summe:	99,99	100,00	99,98	100,00	99,99	99,99	100,00

Außerdem wurden von den Proben 6 und 7 Salzsäureauszüge mit nachstehendem Erfolg durchgeführt:

Probe 6.

SiO_2	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	SO_3	(H_2O^-)
HCl- karb.-											
lösL	lösL										
%	%	%	%	$\frac{1}{2}$	%	%	%	%	%	%	%
0,14	(0,32)	Sp.	1,56	1,01	0,03	0,02	0,02	Sp.	0,03	—	(0,49)

Glühverl.	UnlösL.	Rückstand	Summe
%	%	%	
3,24	93,89	99,94	

Probe 7.

%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
0,11	(0,52)	—	1,53	0,44	0,07	0,06	0,06	Sp.	0,03	Sp.	(1,35)
			%	%	%						
			5,35		92,30		99,95				

Das vorliegende Profil läßt, wie man ohne weiteres sieht, in besonders schöner Weise den innigen Zusammenhang zwischen den tertiären Tonen und Sanden und den Verwitterungsprodukten des Devons erkennen. Probe 1, 2 und 3, die zersetzen Devonsandsteine, sind im Kieselsäuregehalt nahezu gleich, obschon ihr Tonerde- und Eisengehalt erheblich schwankt und gleiches für den Gehalt an CaO gilt, während ein Gehalt an MgO und Alkalien wiederum kein so großer Unterschied vorhanden ist. Auch das Hydratwasser erreicht nahezu dieselbe Höhe. Der tertiäre Sand (6) und der vermutlich diluviale, lehmige Sand (8) stehen den verwitterten Devonsandsteinen recht nahe, sie, ebenso wie der ebenfalls tertiäre tonige Sand (7), haben wohl z.T. eine mechanische Umlagerung erfahren, worauf die oben erwähnten Anzeichen hindeuten und haben als das unmittelbare Aufbereitungsprodukt der unterlagernden, zur Tertiärzeit verwitterten Devonsandsteine zu gelten. Auch kann die stärkere Anteilnahme der Tonerde an der Zusammensetzung der Probe 7 auf Beteiligung von Material aus der verwitterten schieferprobe des Devons (4) zurückgeführt werden. Immerhin zeigt sich, daß hier ein zur Tertiärzeit entstandenes Verwitterungsprofil des Devons ausgebildet worden ist, wenngleich auch nicht der Grad und der Verlauf dieses Vorganges infolge des Fehlens der unverwitterten Ausgangsgesteine festgestellt werden kann. Aus den Salzsäureauszügen der Proben 6 und 7 läßt sich entnehmen, daß es sich um Rest-

produkte chemischer und mechanischer Verwitterung handeln dürfte, da nur verhältnismäßig geringe Mengen an Alkalien und Erdalkalien zugegen sind und auch die Kieselsäure sich verhältnismäßig wenig löslich erweist, nur das Eisen und auch eigentümlicherweise die Tonerde, jedoch diese vielleicht gerade als Restprodukt vorausgegangener starker Aufbereitung, wie sie sich in den Sandsteinverwitterungsprodukten des Devons dokumentiert, zeigen noch ein erhöhtes Löslichkeitsvermögen. Daß aber auch hier bei der Verwitterung des Sandsteins Eisenlösungen eine große Rolle gespielt haben, geht aus der Beschaffenheit der nicht analysierten Probe 5 als eines stark vererzten Produktes hervor, so daß recht ähnliche Verhältnisse wie im Profil von Dernbach-Montabaur auch hier geherrscht haben dürften.

Daß nun aber nicht nur die devonischen Sandsteine einer tertiären Verwitterung unterlegen haben, sondern auch andere Gesteine des Devons dasselbe Schicksal teilen, geht u. a. daraus hervor, daß nördlich von Bergisch-Gladbach wie auch noch in anderen Gegenden des rheinischen Schiefergebirges der devonische Massenkalk sehr tiefe Dolinenbildungen erkennen läßt, die aber zumeist so stark zugewachsen sind, daß über ihre Ausfüllung keine sicheren Feststellungen mehr gemacht werden konnten. Jedoch eine besonders große Doline dortselbst erwies sich augenscheinlich mit tertiären Sanden jüngeren Alters ausgefüllt. Wir werden auf diese fossilen Verwitterungerscheinungen des Massenkalks bei anderer Gelegenheit zusammenfassend zurückkommen.

Ebenso sind, und hierauf wollen wir anschließend eingehen, auch die schieferigen Gesteine wie Tonschiefer, Phyllite, Serizite u. dgl. Bildungen einer fossilen Verwitterung unterworfen, jedoch soll zunächst ihrer rezenten Verwitterung gedacht werden. Für diesen Zweck stehen uns nachfolgende Profile zur Verfügung.

An der Straße zwischen den Orten Dhaun und Kellenbach im Flußtal der Simmer eines Zuflusses der Nahe oberhalb Kreuznach zeigte sich der dort anstehende phyllitische Tonschiefer von rezentem Waldboden überdeckt, wobei allerdings zu bemerken ist, daß die dort anstehenden Schiefer schon auf kleinem Raum sehr wechselnd ausgebildet sind. Verschiedene Verwitterungsstufen waren nicht erhältlich, der Schiefer ist grünlich gefärbt und durchsetzt mit weißen Quarzadern und quarzitischen Einschlüssen (Probe 2). Nach der geologischen Übersichtskarte von Deutschland 1:200 000 (150. Blatt Mainz) gehören diese Schiefer den vordevonischen Schichten unbestimmten Alters (Grünschiefer g) an. Der rezente Waldboden stellt sich als ein brauner, humoser, krümeliger Boden dar, der mit braungefärbten Schieferbruchstücken vermengt ist (Probe 1).

Gesamtanalysen.

	2 %	I %	wasserfrei	berechnet
			2 %	I %
SiO ₂	40,37	52,93	40,50	54,57
TiO ₂	1,87	1,18	1,88	1,22
Al ₂ O ₃	16,32	18,47	16,37	19,04
Fe ₂ O ₃	7,25	7,64	7,27	7,88
CaO	13,20	2,82	13,24	2,91
MgO	4,50	3,64	4,51	3,75
K ₂ O	0,77	1,58	0,77	1,63
Na ₂ O	2,44	1,27	2,45	1,31
P ₂ O ₅	0,38	0,36	0,38	0,37
SO ₃	0,03	0,06	0,03	0,06
Hydr. H ₂ O	12,55 ²⁾	7,05 ¹⁾	12,59 ²⁾	7,27 ¹⁾
Feuchtigkeit	0,41	2,97	—	—
Summe:	100,09	99,97	99,99	100,01

Salzsäureauszug des Waldbodens.

SiO ₂	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	(H ₂ O)
HCl-karb.-											
lösL	lösL										
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
0,15	(0,50)	0,06	6,46	5,76	1,62	2,19	0,21	0,06	0,24	0,01	(3,87)
Glühverl.	UnlösL.	Rückstand			Summe						
			%	%		%					
10,12		73,16			100,04						

Der frische Schiefer, der durch einen hohen Gehalt an kohlenarem Kalk ausgezeichnet ist, hat diesen bei seinem Übergang in den Waldboden stark eingebüßt, wodurch eine relative Vermehrung des Gehaltes an SiO₂ und Al₂O₃, herbeigeführt worden ist, alle übrigen Bestandteile haben weniger oder kaum an der Aufbereitung des Gesteins Anteil genommen, höchstens noch etwas das Natron und die Magnesia, die abgenommen, und das Kali, das zugenommen hat. Allerdings ist bei dem hohen Hydratwassergehalt des Tonschiefers anzunehmen, daß er trotz seines recht frischen Aussehens dennoch wohl schon etwas angegriffen worden ist, und da im Hydratwassergehalt des Waldbodens die organischen Bestandteile mit enthalten sind, so dürften sich in diesem nach Abzug derselben die gefundenen Werte für alle übrigen Bestandteile des Gesteins berechnet auf wasserfreie und von organischer Substanz befreite Substanz noch etwas höher stellen, als es die Analyse angibt. Da jedoch nur der Glühverlust bestimmt wurde, so konnte diese Umrechnung leider nicht durchgeführt werden. Es scheint daher, daß der Aufbereitungsvorgang des

¹⁾ Einschl. CO₂- und Humusgehalt.²⁾ Einschl. CO₂-Gehalt.

Tonschiefers mit Ausnahme der Löslichwerdung des Kalk-, Magnesia- und Natrongehaltes zur Hauptsache physikalischer Art gewesen sein dürfte.

Der Salzsäureauszug des Waldbodens läßt eine verhältnismäßig hohe Löslichkeit seiner Bestandteile mit Ausnahme der Kieselsäure, Titansäure, des Kalis und Natrons erkennen, was wohl auf den Einfluß der organischen Substanz des Bodens zurückzuführen ist.

An derselben Straße, jedoch unweit vor Kellenbach, ließ sich ein weiteres rezentes Schieferverwitterungsprofil feststellen, das jedoch den unterdevonischen Hunsrückschiefen (tw) als Ausgangsmaterial hatte. Es bestand aus folgenden Stufen:

- | | | |
|----------------------------------|------------------------|---------------------------|
| 1. Frischer Schiefer | } | aus mehreren Metern Tiefe |
| 2. Schiefer etwas verwittert | | |
| 3. „ stark „ | | |
| 4. Unterboden 10—30 cm mächtig | | |
| 5. Humusboden bis zu 10 cm Tiefe | } eines Wiesengeländes | |

Analysiert wurden alle 5 Proben, und zwar:

1. Der verhältnismäßig noch frische phyllitische Tonschiefer von dunkler, schwärzlich blaugrauer Farbe.
2. Derselbe im zu Bruchstücken aufgelösten Zustande von oberflächlich bräunlicher Farbe und schon stärker verwittert.
3. Derselbe äußerlich scheinbar noch etwas mehr verwittert und von mehr graubräunlicher Farbe.
4. Stark aufbereitetes Bodenmaterial, bestehend aus bräunlich-grauer Feinerde, zur Hälfte vermischt mit kleinen Schieferbruchstücken.
5. Braungefärbter, krümeliger, humoser Verwitterungsboden mit einzelnen Schieferbruchstücken (von den Proben 4 und 5 wurde nur der Anteil unter 2 mm Korngröße analysiert).

Gesamtanalysen.

	1 %	2 %	3 %	4 %	5 %
SiO ₂	65,71	54,00	54,31	55,20	68,74
TiO ₂	0,71	0,87	1,01	1,13	0,88
Al ₂ O ₃	17,85	24,00	21,91	22,16	11,53
Fe ₂ O ₃	6,05	8,41	8,19	6,58	4,40
Mn ₃ O ₄	0,02	0,03	0,03	0,01	Sp.
CaO	0,77	0,58	1,85	1,30	1,33
MgO	1,83	2,00	2,02	1,73	0,97
K ₂ O	2,55	3,83	3,74	2,86	2,02
Na ₂ O	1,16	1,29	0,83	1,08	1,00
P ₂ O ₅	0,14	0,12	0,29	0,08	0,05
SO ₃	0,10	0,11	0,12	0,12	0,12
Hydratwasser . .	3,31	4,88	5,44	5,85	7,14
Feuchtigkeit . .	0,40	0,82	0,97	2,15	1,95
Summe:	100,60	100,94	100,54	100,25	100,13

Wasserfrei berechnet.

	1 %	2 %	3 %	4 %	5 %
SiO ₂	65,58	53,94	54,54	56,27	70,01
TiO ₂	0,71	0,87	1,01	1,15	0,90
Al ₂ O ₃	17,81	23,97	22,00	22,59	11,74
Fe ₂ O ₃	6,04	8,40	8,23	6,71	4,48
Mn ₃ O ₄	0,02	0,03	0,03	0,01	Sp.
CaO	0,77	0,58	1,86	1,33	1,35
MgO	1,83	2,00	2,03	1,76	0,99
K ₂ O	2,54	3,83	3,76	2,92	2,06
Na ₂ O	1,16	1,29	0,83	1,10	1,02
P ₂ O ₅	0,14	0,12	0,12	0,08	0,05
SO ₃	0,10	0,11	0,12	0,12	0,12
Hydr. H ₂ O . . .	3,30	4,87	5,46	5,96	7,27
Summe:	100,00	100,01	99,99	100,00	99,99

Die Salzsäureauszüge der Proben 4 und 5 ergaben nachstehende Werte:

Probe 4.

SiO ₂	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mn ₃ O ₄	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃
HCl-karb.-lösl.											
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
0,25 (0,76)	0,01	4,80	6,45	0,01	0,28	1,05	0,23	0,04	0,08	0,01	
(H ₂ O—)	Glühverl.	Unlös.	Rückstand	Summe							
	%	%	%	%							
(2,55)	7,85		78,88	99,94							

Probe 5.

%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
0,15 (0,73)	0,03	3,08	3,62	Sp.	0,35	0,58	0,24	0,03	0,05	0,04	
	%	%	%		%	%					
(2,93)	9,32		82,34		99,83						

Sieht man zunächst von Probe 1, dem frischen Schiefer, ab und vergleicht die Proben 2, 3 und 4 miteinander, so lassen sich nennenswerte Unterschiede innerhalb dieser nur in vereinzelten Fällen erkennen, wie z. B. im Gehalt an Fe₂O₃ in der Probe 4, im Gehalt an CaO in Probe 2 und im Gehalt an MgO und K₂O in Probe 4. Ja, man darf wohl schließen, daß die Kieselsäureanteilnahme kaum eine große Veränderung erfahren hat, wenn sie auch von Probe 2 über 3 bis in 4

etwas vermehrt erscheint. Gleiches gilt hinsichtlich der Titansäure und die Tonerde hat wohl etwas in 3 und 4 gegenüber 2 abgenommen, aber groß sind die Unterschiede nicht. Nahezu dasselbe Verhalten läßt sich auch aus den Gehaltszahlen für Eisen, Alkalien und Erdalkalien entnehmen, wenngleich die oben hervorgehobenen Abweichungen bestehen, die darauf hinweisen, daß wohl letzten Endes beim letzten der drei Aufbereitungsprodukte mit einer Abnahme dieser Bestandteile zu rechnen ist, wenn sie auch nicht in allen Fällen, d. h. fortlaufend von 2 über 3 und 4 gleichmäßig erfolgt ist. Das heißt aber nichts anderes, als daß eigentlich zur Hauptsache nur eine mechanische Aufbereitung in diesen drei Stufen stattgefunden hat und sich ein chemischer Eingriff erst in der letzten, also jüngsten, der drei Proben geltend macht. In der Probe 5, dem Verwitterungsboden, setzt sich dieser Vorgang noch weiter und deutlicher fort, so daß mit Ausnahme des Kieselsäure- und Hydratwassergehaltes (einschließlich organischer Substanz) fast alle sonstigen Bestandteile z. T. sogar eine beträchtliche Verminderung erfahren haben. Zwischen Probe 1 und ihren Zerfallsprodukten 2 und 4 macht sich aber ein verhältnismäßig großer Unterschied in einem großen Teil ihrer Bestandteile bemerkbar, so vor allem im Gehalt an SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO und K_2O , und zwar in der Richtung, daß die Kieselsäure im frischen Schiefer erheblich höher ist, dagegen Tonerde, Eisenoxyd, Kalk und Kali z. T. beträchtlich niedriger sind, wie sie in den Zerfalls- und Aufbereitungsprodukten vorhanden sind. Es ist daher anzunehmen, daß neben dem sich zur Hauptsache vollzogen habenden mechanischen Zerfall des Gesteins schon bald anfangs das leichtlösliche Eisen und der leichtlösliche Kalk in Bewegung gesetzt wurden, wofür auch rein äußerlich die Verfärbung des Gesteins spricht, und daher in den ersten Zerfallsprodukten im Fall des Eisens eine Anhäufung, im Fall des Kalks zunächst eine Verminderung stattfand, dagegen die Tonerde in Gestalt von Ton rein mechanisch eine Vermehrung und dementsprechend die Kieselsäure eine z. T. relative Verminderung erlitten haben, wobei auch das Kali in Mitleidenschaft gezogen wurde, nicht aber, oder doch nur wenig, die übrigen Bestandteile.

Unmittelbar östlich von Rümmelsheim in Rheinhessen, welcher Ort leicht zu erreichen ist, wenn man vom unteren Nahetal aus von der Staatsstraße Bingen-Kreuznach zwischen Münster und Laubenheim bei der Trollmühle in das nach Norden führende Seitental nach Burglayen abbiegt, stößt man auf mehrere Steinbrüche des Hunsrück-schiefers, die eine auffallend starke Verwitterung durchgemacht haben (tu³w der hessischen geologischen Spezialkarte 1:25 000 Bl. Bingen-Rüdesheim). Es handelt sich hier um verwitterte Tonschiefer, die auf der linken Rheinseite gerade in der Gegend von Rümmelsheim und

Weiler eine größere Verbreitung genießen. Fr. Michels¹⁾ berichtet über diese Vorkommnisse mit folgenden Worten: „Leppla²⁾ gibt Ihnen sogar eine stratigraphische Stellung und vermutet, daß sie den höheren Schichten des Taunusquarzits nahe stehen, gibt aber auch die Möglichkeit Raum, daß die Veränderung dieser Schichten durch aufwagernde Tertiärbildungen erfolgt sei. Mittlerweile sind uns die großen Versetzungen der alten Landoberfläche geläufig geworden und in den vorliegenden Bildungen haben wir solche Reste der tertiären oder gar prätertiären Landoberfläche zu erkennen. . . Die damals versetzten Schiefer fallen besonders auf. Sie sind weiß, gelb und braun-rot gefärbt und stellen kaolinische, feinschuppige, dünn-blätterige und leicht zerreibliche Massen dar. Die rote Farbe (sekundäre Rotfärbung) beruht wahrscheinlich in dem Gehalt an wasserarmem Brauneisen und ist bei einiger Übung sehr leicht zu unterscheiden von dem mehr ins violette spielenden Rot (primäre Rotfärbung) der „bunten Schiefer“, die durch Hämatitschüppchen hervorgerufen ist. Bei der intensiven tertiären Verwitterung wurde das Gestein kaolinisiert und meistens stark gebleicht. Das Eisen ging in Lösung und wurde nach einigem Transport an anderen Stellen wieder ausgeschieden. Dabei bildeten sich Eisenkrusten (Krusteneisensteine) von Typus der Hunsrücke, wie z. B. im Hohlweg nördlich Weiler und bei Rümmelsheim, s. T. aber auch unechte Gängchen von braunem-rotbraunen Brauneisen, wie an der Rossel westlich des Nationaldenkmals und in der Nähe des Bahnhofs Rüdesheim. Die stärkste Ausscheidung der bei dem Verwitterungsvorgang gelösten Erze erfolgte aber am Nordrand des Valdalgesheim-Bingerbrücker Dolomitzuges, wo in dieser Zeit das nächtige Brauneisen-Manganerzlager entstand. Anscheinend erfolgte in dieser Verwitterungsperiode auch die Dolomitisierung des Kalkes, ferner die Bildung von Taschen und Schlotten im Kalk, besonders am Nordrand des Zuges, wo man noch im Tiefbauingeschwemmte tertiäre Gerölle, die zu festen Bänken verkittet sind, nachweisen kann. Im westlichen Feldteil der Grube sieht man in einigen Schlotten sogar regelmäßig geschichtete tertiäre Schotter, so daß man annehmen kann, daß zur Zeit dieser Schotterbildung die Schlotten nach oben offen standen. Während die färbenden Bestandteile der Gesteine, z. T. auch ein Teil der Kieselsäure entfernt wurden, lieben die tonigen Bestandteile und die reinen Quarze (sowohl die Milchquarzgängchen als auch die Quarzkomponenten der Quarzite) zurück. Das Gefüge wurde allerdings in all diesen Gesteinen mit

¹⁾ W. Wagner und Fr. Michels, Erläuterungen zur geolog. Karte von Jessen, Bl. Bingen-Rüdesheim. Darmstadt 1930, S. 38.

²⁾ A. Leppla, Erläuterungen zur geolog. Spez. Karte von Preußen, Bl. Preßberg-Rüdesheim. Berlin 1904, S. 23 u. 24.

Ausnahme der mit Kieselsäure verfestigten Quarzite sehr gelockert, sodaß das lockere Material bei der besonders in der Tertiärzeit einsetzenden stärkeren Denudation leicht transportiert werden konnte. So lieferten für die Ablagerungen des Mainzer Beckens die Milchquarze und festeren Quarzite in der hiesigen Gegend die strandnahen Bildungen des Meeressandes, die kaolinisierten Schiefer das Hauptmaterial für Rupelton und Cyrenenschichten, daneben natürlich auch im Innern und an den Rändern des Gebirges das gröbere (Schotter) und feinere (Sande und Tone) Material der Flußablagerungen... Das Alter dieser Verwitterungsvorgänge ist nicht ganz genau festzulegen. Wahrscheinlich wirkten sie schon im Alttertiär, dürften aber während der ganzen Tertiärzeit angedauert haben.¹⁾

Es erscheint uns kaum erforderlich besonders darauf hinzuweisen, daß diese Aufschlüsse für unsere Zwecke von besonderer Wichtigkeit sein mußten. Auch rechtfertigt die Aufnahme obigen, etwas langen Zitats der Umstand, daß die Beschreibung der Schiefer und ihrer Umwandlung sowie deren Folgeerscheinungen durch Fr. Michels durchaus als typisch, und zwar nicht nur für die vorliegenden Verhältnisse, sondern auch, worauf später näher einzugehen sein wird, für alle Vorkommnisse der tertiären Verwitterung zu gelten haben. Zur Zeit der Probeentnahme (1938) konnten wir im größten Bruch in der Tiefe einen frischen, dunkelblaugrau gefärbten Schiefer feststellen, der sich nach oben hin als weiß gefärbt und gebleicht, z. T. aber auch stark gerötet, erwies. Im kleinsten, nördlich davon gelegenen Bruch fanden sich rote Tone mit phyllitischen Schiefersplittern, die anscheinend umgelagerte bzw. abgerutschte Reste der alten Verwitterung darstellen, und im mittleren Bruch lagen Übergangsbildungen vor.

Es wurden folgende Proben entnommen:

1. Frischer phyllitischer Tonschiefer von schwärzlich blaugrauer Farbe, der gelegentlich mit weißen Quarzadern und Quarziteinlagen durchzogen und auf den Schieferungsflächen auch wohl z. T. mit geringen, bräunlichen Eisenausscheidungen überzogen ist.
2. Derselbe, jedoch rot gefärbte Schiefer.
3. Desgleichen, aber etwas mehr zersetzt und gebleicht, von geflammttem Aussehen.
4. Zersatz des roten Tonschiefers in kleinen Bruchstücken vorliegend.
5. Rot gefärbter, krümeliger Ton mit kleinen Bruchstücken des rot gefärbten Schiefers. Auch von diesem Material liegt eine gleiche, jedoch gelb gefärbte Probe vor, die aber nicht analysiert wurde.

¹⁾ A. Leppla, a. a. O., S. 39.

Gesamtanalysen.

	1 %	2 %	3 %	4 %	5 %
SiO ₂	57,07	59,18	53,97	48,41	53,62
TiO ₂	1,10	0,98	1,19	1,29	1,09
Al ₂ O ₃	23,40	20,39	28,75	21,29	21,85
Fe ₂ O ₃	5,31	9,33	5,91	10,49	10,31
CaO	0,42	0,75	0,24	4,34	1,01
MgO	0,70	0,86	0,71	1,17	0,72
K ₂ O	1,91	1,29	1,69	2,86	2,88
Na ₂ O	0,93	0,84	1,27	0,95	1,19
P ₂ O ₅	0,32	0,29	0,22	0,17	0,21
SO ₃	0,32	0,03	0,12	0,04	0,01
Hydr. H ₂ O . . .	7,96	5,11	5,06	8,77	6,20
Feuchtigkeit . . .	0,29	0,67	0,79	0,53	1,05
Summe:	99,73	99,72	99,92	100,31	100,14

Dieselben wasserfrei berechnet.

	1 %	2 %	3 %	4 %	5 %
SiO ₂	57,39	59,75	54,44	48,52	54,11
TiO ₂	1,11	0,99	1,20	1,29	1,10
Al ₂ O ₃	23,53	20,59	29,00	21,34	22,05
Fe ₂ O ₃	5,34	9,42	5,96	10,51	10,40
CaO	0,42	0,76	0,24	4,35	1,02
MgO	0,70	0,87	0,72	1,17	0,73
K ₂ O	1,92	1,30	1,70	2,87	2,91
Na ₂ O	0,94	0,85	1,28	0,95	1,20
P ₂ O ₅	0,32	0,29	0,22	0,17	0,21
SO ₃	0,32	0,03	0,12	0,04	0,01
Hydr. H ₂ O . . .	8,00	5,16	5,10	8,79	6,26
Summe:	99,99	100,01	99,98	100,00	100,00

Vom roten Ton (5) wurde auch noch ein Salzsäureauszug durchgeführt. Er erbrachte nachstehendes Resultat:

SiO ₂	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	(H ₂ O—)
HCl-karb.- ösl. %	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
0,21 (1,26)	Sp.	1,00	8,05	0,26	0,15	0,14	0,03	0,21	0,01	(1,48)	

Glühverl. Unlösl. Rückstand Summe

%	%	%
7,37	82,80	100,23

Die Besprechung der vorstehenden Analysenbefunde soll gemeinsam mit denen des folgenden, sich anschließenden Aufschlusses erfolgen. Dieser liegt auf der benachbarten Höhe nördlich von der Straße Burg-layen-Rümmelsheim, und zwar anfangs seiner südwestlichen Abdachung. Nach der hessischen Karte handelt es sich auch hier um das-selbe unterdevonische Gestein (tu w). Die nachstehenden Proben wurden 1937 entnommen, jedoch schon bei einem zweiten Besuch im Jahre 1939 mußten wir zu unserm Leidwesen beobachten, daß der Aufschluß zwecks Regulierung des angrenzenden Weinberggeländes im Begriff stand, zugeschüttet zu werden. Er stellt sich als ein solcher dar, in welchem steil aufgerichtete, weiße, braune, violette und rote Schiefer in zumeist stark zersettem Zustande angeschnitten sind. Im einzelnen wurden folgende Proben entnommen und auch untersucht:

13. Rötlichviolett gefärbter, etwas gebleichter und z. T. mit gelbbraunen Flecken von Eisenausscheidungen auf den Schieferungsspaltflächen überzogener, phyllitischer Tonschiefer. Es liegen Bruchstücke oder Scherben von zur Hauptsache mechanischer Aufbereitung vor, die anscheinend das an Ort und Stelle am wenigsten angegriffene Gesteinsmaterial wiedergeben.

15. Bräunlichgelber, zu kleinen Tonbruchstücken zerfallener Schiefer, der etwas Milchquarz in seinen weichen Anteilen enthält.

16. Grauweißer, ganz weicher Tonschieferzersatz, aufbereitet zu kleinen Bruchstücken, die z. T. kaum noch das Schiefergefüge erkennen lassen.

14. Karminrot gefärbter, nesterförmig auftretender, zu noch kleineren Bruchstücken aufgelöster, zersetzer Tonschiefer, durchsetzt mit Milchquarzen, die mit roten Eisenoxydausscheidungen überzogen und durchsetzt sind. Diese Probe erweist sich weniger tonig als die übrigen.

Es ist ferner noch zu bemerken, daß die Proben 15 und 16 mittels eines 2 mm Siebes in einen groben und einen feinen Anteil zerlegt wurden, die beide getrennt zur Untersuchung gelangten. Von Probe 14, den roten verkieselten Partien, wurde das ungesiebte aber zerkleinerte Material zur chemischen Analyse herangezogen. Bei Probe 15 betrug der Anteil über 2 mm Korngröße 76,2% und dementsprechend unter 2 mm 23,8% der Gesamtmasse. Bei Probe 16 waren die diesbezüglichen Werte 76,3% und 23,7%. Als Probe 15a und 16a sind in nachstehender Tabelle die jeweiligen Anteile über 2 mm Korngröße, als 15b und 16b diejenigen unter 2 mm Korngröße bezeichnet worden. Die Proben 15 und 16 geben die aus den Werten der Proben 15a und b bzw. 16a und b errechneten Gesamtwerte wieder.

Gesamtanalysen.

	13 %	15a %	15b %	15 %	16a %	16b %	16 %	14 %
SiO ₂	62,68	53,36	51,15	—	64,55	60,18	—	—
TiO ₂	0,93	0,84	0,86	—	0,85	0,74	—	—
Al ₂ O ₃	22,26	24,26	22,98	—	23,16	24,59	—	—
Fe ₂ O ₃	5,24	9,19	13,22	—	1,84	1,94	—	—
CaO	1,24	0,91	0,99	—	0,90	1,28	—	—
MgO	0,43	0,92	0,86	—	0,40	0,68	—	—
K ₂ O	1,39	1,90	1,37	—	1,50	1,76	—	—
Na ₂ O	0,74	0,97	0,82	—	0,76	0,77	—	—
P ₂ O ₅	Sp.	Sp.	Sp.	—	Sp.	Sp.	—	—
SO ₃	0,17	0,45	0,56	—	0,32	1,01	—	—
Hydr. H ₂ O . . .	4,94	6,50	6,87	—	5,34	5,97	—	—
Feuchtigkeit . . .	0,19	0,60	0,74	—	0,51	0,99	—	—
Summe:	100,21	99,90	100,42	—	100,13	99,91	—	—

Dieselben wasserfrei berechnet.

	13 %	15a %	15b %	15 %	16a %	16b %	16 %	14 %
SiO ₂	62,66	53,74	51,31	53,16	64,80	60,84	63,86	85,82
TiO ₂	0,93	0,85	0,86	0,85	0,85	0,74	0,83	0,13
Al ₂ O ₃	22,26	24,43	23,05	24,10	23,25	24,86	23,63	2,46
Fe ₂ O ₃	5,24	9,25	13,26	10,20	1,85	1,96	1,88	9,59
CaO	1,24	0,92	1,00	0,94	0,90	1,29	0,99	—
MgO	0,43	0,93	0,87	0,92	0,40	0,69	0,47	0,72
K ₂ O	1,39	1,91	1,37	1,78	1,51	1,78	1,57	0,25
Na ₂ O	0,74	0,98	0,82	0,94	0,76	0,78	0,76	0,47
P ₂ O ₅	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	0,14
SO ₃	0,17	0,45	0,56	0,48	0,32	1,02	0,49	0,04
Hydr. H ₂ O . . .	4,94	6,55	6,89	6,63	5,36	6,04	5,52	0,36
Summe:	100,00	100,01	99,99	100,00	100,00	100,00	100,00	99,98

(Salzsäureauszüge und Gesamtanalyse des unlöslichen Rückstandes siehe S. 258.)

Es ist immer eine besonders schwierige Aufgabe, den Verwitterungsverlauf einer Gesteinsart dann festzulegen, wenn das Ausgangsgestein nicht im völlig frischen Zustande vorliegt. Dieses trifft nun sicherlich auch im Fall des letzten Verwitterungsprofils von der Höhe östlich der Straße Burglayen-Rümmelsheim zu. Daß aber der noch ische, phyllitische Tonschiefer des Aufschlusses unmittelbar östlich von Rümmelsheim als ein solcher angesehen werden könnte, da er zumlich nicht allzu weit entfernt von ersterem Vorkommen ansteht, scheint wohl insofern als ausgeschlossen, weil hiergegen der höhere Säuresäuregehalt der Probe 13 gegenüber dem der Probe 1 auf der Höhe an der Straße Burglayen-Rümmelsheim spricht. Es muß daher wohl mit einer etwas verschiedenen Zusammensetzung des ursprüng-

Salzsäureauszüge¹⁾Gesamtanalyse des
unlöslichen Rückstandes

	15	16	14		14
SiO ₂ HCl.-lös..	0,13	0,12	0,13	SiO ₂ . . .	94,17
SiO ₂ karb.-lös..	(0,43)	(0,48)	(0,25)	TiO ₂ . . .	0,15
TiO ₂	0,02	0,01	—	Al ₂ O ₃ . . .	1,80
Al ₂ O ₃	0,88	0,23	0,82 ²⁾	Fe ₂ O ₃ . . .	2,04
Fe ₂ O ₃	9,75	0,47	7,59	CaO	—
CaO	0,17	0,55	—	MgO	0,78
MgO	0,21	0,24	0,01	K ₂ O	0,24
K ₂ O	0,09	0,16	0,04	Na ₂ O . . .	0,44
Na ₂ O	0,47	0,35	0,07	P ₂ O ₅	—
P ₂ O ₅	0,16	0,05	0,14	SO ₃	—
SO ₃	0,24	0,76	0,04	Hydr. H ₂ O	0,22
Hydr. H ₂ O . . .	6,57	5,60	1,73	Summe:	99,84
Feuchtigkeit .	1,18	1,72	0,15		
Unlös. Rückst	79,92	89,85	89,12		
Summe:	99,79	100,11	99,84		

lichen Ausgangsmaterials in beiden Profilen gerechnet werden, so daß sie nicht unmittelbar miteinander vergleichbar sind. Daß andererseits aber auch eine ziemliche Verschiedenheit in der chemischen Zusammensetzung der unterdevonischen Hunsrückschiefer besteht, geht aus der Analyse des Hunsrückschiefers vom Fundort unmittelbar vor Kellenbach hervor, denn dieser weist sogar einen noch höheren Gehalt an Kieselsäure bei geringerem Gehalt an Tonerde auf, was allerdings wohl damit im Zusammenhang steht, daß letzterer ziemlich starke Einlagen von quarzitischen Partien parallel der Schieferung führt, so daß eine einwandfreie Mischprobe zur Analyse kaum erhalten werden kann. Im übrigen gleichen sich aber die beiden Proben 1 aus dem Bruch östlich Rümmelsheim und vor Kellenbach durchaus, so daß kein Zweifel hinsichtlich ihrer stratigraphischen Gleichwertigkeit auftreten kann, wenn schon ihre chemische Zusammensetzung sich auch nicht als gleichwertig erweist, was allerdings, wie schon hervorgehoben, zur Hauptsache einem etwaigen Gehalt an quarzitischer Kieselsäure zuzuschreiben ist. Aber auch Probe 13, der schon angegriffene, rötlich violett gefärbte und etwas gebleichte Tonschiefer von der Höhe nördlich der Straße Burglayen-Rümmelsheim hat einen etwas höheren Gehalt an Kieselsäure denn Probe 1 von östlich Rümmelsheim aufzuweisen, obwohl sie die an Ort und Stelle am wenigsten zersetzte Verwitterungsprobe darstellt, so daß ein stofflich gleich geartetes Ausgangsmaterial in allen drei Profilen nicht vorliegt, obgleich es sich in allen Fällen um

¹⁾ Material bei Probe 15 und 16 unter 2 mm, bei Probe 14 zerkleinerte Gesamtmasse.

²⁾ Davon 0,02 % karbonatlöslich.

len Hunsrückschiefen handelt. Ein Vergleich der drei Aufschlüsse läßt sich daher nur sehr schwierig herbeiführen. Jedoch sieht man sich die Verwitterungsstufen dieser Profile ihrer chemischen Zusammensetzung nach näher an, so fällt in allen drei Fällen ihre Ähnlichkeit in der Anteilnahme der Kieselsäure und Tonerde auf, wennschon sie in manchen Fällen auch erhebliche Abweichungen erkennen läßt. Das ist nun aber sehr beachtenswert, insofern als das Profil in der Gegend unmittelbar vor Kellenbach als ein unzweifelhaft rezentes anzusehen ist, während die beiden Rümmelsheimer Aufschlüsse entsprechend den oben gemachten Ausführungen als fossile Bildungen anzusprechen sind, was auch ihrer äußeren Erscheinung durchaus entspricht. Bevor auf dieses Verhältnis einzugehen ist, sei auf den Verwitterungsverlauf, wie er sich in den einzelnen Profilen auf Grund der analytischen Befunde erkennt, hingewiesen, und zwar unter Annahme dessen, daß die an den Anfang der jeweiligen Tabelle gestellten Proben als das Ausgangsmaterial für die übrigen Proben in Frage kommen. Dementsprechend wäre für die Befunde des Aufschlusses auf der Höhe nördlich der Straße Burglayen-Rümmelsheim abzuleiten, daß sich die Umwandlung des Tonschiefers 13 und 15 unter geringer Vermehrung der Tonerde, starker Zunahme des Eisenoxydes und demzufolge starker Abnahme von Kieselsäure vollzogen hat, während die übrigen Bestandteile nur geringfügig in Mitleidenschaft gezogen worden sind. Dagegen handelt es sich in der Umwandlung zu Probe 16 lediglich um eine Enteisenung (Bleichung) mit verbundener Entkalkung unter Erhöhung an Tonerde und Kieselsäure. In 14 hat sich die Kieselsäure mit dem Eisen konzentriert und wie die Zusammensetzung ihres unlöslichen Rückstandes erkennt, ist Quarz vermischt mit einigen silikatischen Verunreinigungen der eigentliche Hauptbestandteil der ganzen Masse, die mit Eisenoxid überzogen worden ist, und der Kalk ist sogar aus ihr ganz entfernt worden. Ein starker chemischer Eingriff hat sich daher bei der Verwitterung dieses Tonschiefers sicherlich geltend gemacht. Die Befunde der Salzsäureauszüge stehen hiermit im Einklang.

Im Aufschluß östlich von Rümmelsheim zeigt sich, wie schon erwähnt, der Kieselsäuregehalt des anstehenden frischen Tonschiefers als nicht sehr verschieden von dem der Probe 2, ja er ist sogar etwas geringer, ebenso hat auch die Tonerde etwas abgenommen, nur hat insbesondere das Eisen eine Zunahme erfahren. Jedoch in Probe 3, dem noch stärker verwitterten Schiefer, ist der Kieselsäuregehalt gefallen, die Tonerde hat stark zugenommen und der Gehalt an Eisen ist wieder auf die ursprüngliche Menge gesunken. Kalk und Quarz haben abgenommen, Magnesia und Kali sind nahezu gleich geblieben. In den weiteren Aufbereitungsprodukten 4 und 5 ist der Tonerdegehalt abermals gefallen, das Eisen wieder stark erhöht worden,

die Kieselsäure, besonders in 4, gesunken und der Kalkgehalt, insbesondere in 4, vermehrt worden. Während aber die Magnesiaanteilnahme mit Ausnahme in 4 gleich geblieben ist, hat sich das Kali in den beiden letzten Aufbereitungsstufen stark vermehrt, das Natron dagegen nicht. Im Salzsäureauszug der Probe 5 ist eigentlich nur Eisenoxyd und Wasser enthalten.

Die aus dem Profil vor Kellenbach zu ziehenden Schlußfolgerungen sind schon Seite 251 u. 252 dargelegt worden, es wäre vielleicht an dieser Stelle nur nochmals darauf hinzuweisen, daß der hohe Kieselsäuregehalt des frischen Schiefers lediglich eine Folge der Anwesenheit der schon hervorgehobenen Quarzadern ist und somit die Schlußfolgerungen eigentlich eine dementsprechende Einschränkung erleiden müßten.

Jedenfalls steht aber nach alledem fest, daß die einzelnen Aufschlüsse mehr oder minder abweichende Ergebnisse hinsichtlich des Verwitterungsverlaufes erkennen lassen, die dahin kurz zusammengefaßt werden können, daß in Profil auf der Höhe nördlich der Straße Burglayen-Rümmelsheim zur Hauptsache eine Entkieselung mit später erfolgender Kieselsäurekonzentration sowie gleichzeitig eine starke Bewegung des Eisens z. T. zu einer Anhäufung desselben oder zur Enteisung führend, stattgefunden hat, an welchen Vorgängen die Tonerde sowie die sonstigen Bestandteile des Schiefers nur untergeordnet beteiligt gewesen sind, nur vielleicht mit Ausnahme des Kalks, welcher letzten Endes entfernt worden ist. Der Aufschluß östlich von Rümmelsheim läßt nun zwar gleichfalls auf eine Bewegung der Kieselsäure und des Eisens schließen, und zwar nach der gleichen Richtung hin, aber es bewegen sich diese Vorgänge gewissermaßen in etwas bescheideneren Grenzen, nur die Tonerde ist größeren Schwankungen unterworfen, ebenso der Gehalt an Kalk und Kali, weniger derjenige an Magnesia und Natron. Schließlich spielen sich dieselben Vorgänge auch im Profil des Fundortes vor Kellenbach ab, doch nur, wenn man die Analyse des festen Tonschiefers infolge der verschiedenen Anteilnahme von quarzitischer Substanz am Aufbau derselben als nicht ganz normal betrachtet, in einem sehr beschränktem Ausmaß hinsichtlich der Beteiligung von Kieselsäure und Eisenoxyd wie auch der Tonerde, wogegen Alkalien und Erdalkalien eine etwas stärkere Beteiligung an der Umwandlung des Tonschiefers verraten, ganz abgesehen von Probe 5, die als eigentliche Bodenprobe aus dieser Erörterung auszuscheiden ist.

Da nun die beiden ersteren Profile unzweifelhaft fossiler, und zwar tertiärer Art sind, dagegen das letztere aber als rezent angesprochen werden muß, so sind unverkennbar beträchtliche Unterschiede zwischen dem fossilen und dem rezenten Aufbereitungs- bzw. Verwitterungsverlauf des Hunsrückschiefers vorhanden, die allerdings mehr dem Grade als der stofflichen Seite nach in Erscheinung treten. Da

jedoch in sämtlichen Fällen die Tonerde nur am wenigsten berührt worden ist, so scheint die Annahme nicht unberechtigt, daß die am Aufbau des Tonschiefers beteiligten eigentlichen Silikatverbindungen nur geringfügig von den Atmosphärlinen angegriffen worden sind, jedoch merkwürdigerweise beim rezenten Verwitterungsverlauf immerhin noch mehr als beim Verwitterungsvorgang in der Tertiärzeit.

Weitere Verwitterungsprofile unterdevonischer Schiefervorkommen wurden von uns im Rheingau in der Umgebung von Johannisberg und Geisenheim gefunden und zur näheren Untersuchung herangezogen. Hier handelt es sich jedoch um Ausbildungsformen, die zwar dem Taunusquarzit entsprechen und nahestehen, aber dennoch von besonderer Art sind. Auf der geologischen Übersichtskarte von Preußen sind sie von A. Leppla als „durch (tertiäre?) Verwitterung veränderte Tonschiefer und Quarzite verschiedener Stufen im Rheingau“ unter tu v kartiert, und die geologische Spezialkarte von Hessen gibt sie unter tu² q² als oberen Taunusquarzit, graue Quarzite mit Tonschiefereinlagerungen an. Sie treten sowohl bei Johannisberg als auch bei Geisenheim in Nachbarschaft tertiärer, vermutlich oligozänern Kiese und Sande (bo y), diluvialer, älterer Taunusschotter (d₁ t) und als von Löß und Lößlehm begrenzt auf. A. Leppla¹⁾ beschreibt sie folgendermaßen: „Im Untergrund des Stufenlandes, an den Gehängen der Nebentäler des eigentlichen Rheingaus treten von Rüdesheim ostwärts bis zur Blattgrenze unter den jüngeren tertiären und diluvialen Bedeckungen Schiefer und Quarzite zutage, die von den vorerwähnten und den noch als Hunsrück-schiefer zu beschreibenden Schichten erheblich abweichen. Insbesondere die Schiefer sind abweichend beschaffen, indem sie, soweit es die spärlichen Aufschlüsse in ihnen erkennen lassen, meist weiße, rote und gelbe Farben annehmen, kaolinoische, zerreibliche, feinschuppige und dünnblättrige Massen darstellen und damit einen hohen Zersetzung- oder Verwitterungszustand begründen. Tiefe Aufschlüsse fehlen, die Beobachtung ist nur auf ein paar Kanten beschränkt, in denen der Schiefer als Weinbergsdüngemittel bei Eibingen, im Blaubach- und Elsterbachthal und weiter östlich gewonnen wird. Da es sich nur um wenige Meter tiefe Aufschlüsse handelt, so kann nicht entschieden werden, wie weit dieser Zersetzungszustand nach der Tiefe zu anhält und welches die ursprüngliche Beschaffenheit der Schiefer war. Während die roten Schiefer durch Eisenglanz und die gelben durch Brauneisenerz gefärbt sind, entbehren die weißen Lagen des färbenden Erzes ziemlich stark und nähern sich in ihrer Beschaffenheit mehr einem glimmerig-kaolinischen Gemenge. Die Veränderung im Eisengehalt und die Kaolinisierung mögen die wesentlichsten chemischen Veränderungen sein, die die Schiefer er-

¹⁾ Vgl. A. Leppla, 1. c. S. 22—24.

litten haben, denn die angegebenen Analysen¹⁾ weisen wenigstens keine sehr erheblichen chemischen Unterschiede gegenüber frischen Tonschiefern auf. Nur der Eisen-, Magnesia- und Kalkgehalt dürfte eine kleine Einbuße erlitten haben. Aus dem hohen Kieselsäuregehalt der Schiefer ergibt sich die Gegenwart von feinverteiltem Quarz. Die Hauptmasse des Gesteins bleibt ein kalireiches Tonerdesilikat, das ein Gemenge von Kaliglimmer (Muskovit) und Kaolin bildet. Durch mechanische Verwitterung, Wasseraufnahme, Gefrieren, Ausdehnung durch die Wärme hat das Gefüge der Schiefer von Tag aus eine starke Lockerung erlitten, sie blättern auf und werden häufig erdig und abfärzend. . . Es ist einleuchtend, daß die Quarzite dieser veränderten Schichten keine oder nur eine sehr untergeordnete Umwandlung erlitten haben. Sie sind chemisch kaum angreifbar. Vielfach ragen sie daher als Klippen und Grate aus der Schieferumgebung hervor und gaben Anlaß zum Steinbruchbetrieb. Die Quarzite sind selten weiß, meist hellgrau oder grau und wenig unterschieden von denjenigen des oberen Taunusquarzites. Bei dem Mangel an Versteinerungen läßt sich nichts zuverlässiges über das Alter der veränderten Schichten sagen. Nur aus dem Vergleich mit der Umgebung oder aus der räumlichen Verknüpfung läßt sich vermuten, daß sie den höheren Schichten des Taunusquarzites nahe stehen. Sie bilden die Fortsetzung der den Abhang des Niederwaldes, westlich von Rüdesheim aufbauenden grauen Quarzite und Tonschiefer und scheinen bei Rüdesheim selbst in diese überzugehen. Zwischen den Klippen des Rammsteins und Hinterhaus beobachtet man bereits die Umwandlung der grauen Schiefer in rote und gelbe Gesteine. . . In ihrer Lagerung schließen sich die Gesteine den umgebenden Schichten des Unterdevons durchaus gleichförmig an. Die Veränderung erstreckt sich im wesentlichen auf die von Tertiärschichten und dem ältesten Diluvium bedeckten Gebiete des Stufenlandes und es ist daher der Gedanke nicht von der Hand zu weisen, daß die Veränderungen in irgend einem ursächlichen Zusammenhang mit den auflagernden Tertiärbildungen stehen.“

Fr. Michels²⁾ scheint dagegen diese „Bunten Schiefer“ in der Nähe ihres Vorkommens am Roten Berg bei Geisenheim südlich des dort kaolinitisierten Quarzkeratophrys, wie nachstehender Hinweis zeigt, zum Gedinne zu rechnen. „Auf der Südseite ist dies Vorkommen anscheinend konkordant begleitet von ‚körnigen Phylliten‘ des Gedinne, die zwar sehr stark kaolinitisiert sind, aber in einigen wenigen zersetzen Bänken völlige Übereinstimmung mit ‚körnigen Phylliten‘ im Kerne des Aßmannshausener Sattel zeigen. Stellenweise haben diese körnigen Phyllite, die nebenbei den besten Kaolin der Geisen-

¹⁾ A. Leppla, Geologische Beschreibung der Umgegend von Geisenheim. Abhandl. d. Geol. L.-A. u. Bergakad., N. F., Heft 35. Berlin 1901, S. 10.

²⁾ Vgl. Fr. Michels, Erläuterungen z. Bl. Bingen-Rüdesheim, S. 35.

heimer Grube liefern, tuffähnliches Aussehen, so daß der Verdacht naheliegt, daß das Magma, das diesen Felsokeratophyr förderte, auch Tuffe in das gleichzeitig entstehende Sediment lieferte.“

Der erste von uns zu behandelnde Aufschluß liegt am Westhang vom „Dachsberg“ nördlich von Dorf Johannisberg. Hier treten ein sehr weicher, dünnblätteriger, gebleichter und durchaus zersetzer Tonschieferzersatz (Probe 9), ebenso ein durch und durch stark rot gefärbter, noch fester Schiefer, durchsetzt mit Quarzitschieferpartien parallel zur Schieferung, auf (10). Die Schieferbruchstücke der Probe 9 sind im feuchten Zustande biegsam und lassen sich mit einem Stock leicht durchlöchern, ohne dabei zu zerfallen, sie bilden somit in diesem Zustande eine fast plastische, weiche Masse. Wir machten in dieser Form zuerst ihre Bekanntschaft. Es handelt sich im letzteren um einen Quarzitschiefer breccienartigen Aussehens mit tonigen Zwischenlagen von roter Farbe. Die Quarzanteile sind grau gefärbt und überzogen mit roten dünnen Schieferauflagen auf den Schieferungsflächen. Sie sind z. T. vererzt und dann rötlich-schwarz gefärbt. Es liegt sichtbar ein stark mechanisch und chemisch umgewandeltes Gestein vor. Außerdem wurde ein rot gefärbter toniger Verwitterungsboden (11) entnommen. In seinen Anteilen unter 2 mm Korngröße liegt ein lehmig-krümeliges, dunkelrot gefärbtes Verwitterungsprodukt vor, das bis zu einigen Zentimetern große Gesteinsbruchstücke von äußerlich roter Farbe enthält. Diese geben sich z. T. als mürbe, vererzte, tonige Massen, aber auch andere mehr als sandsteinartige Gebilde von phyllitisch-ton-schieferiger Beschaffenheit oder auch von quarzitischer Art, ähnlich den vererzten Partien in Probe 10, zu erkennen.

Die chemische Untersuchung dieser Proben ergab nachstehend mitgeteilte Gesamtzusammensetzung:

	9	10	11	wasserfrei berechnet		
				9	10	11
SiO ₂	78,33	84,56	69,32	78,57	84,52	69,75
TiO ₂	0,79	0,18	0,76	0,79	0,18	0,76
Al ₂ O ₃	11,98	5,27	8,67	12,02	5,27	8,72
Fe ₂ O ₃	2,15	6,33	14,78	2,16	6,33	14,87
Mn ₃ O ₄	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.
CaO	1,39	0,44	0,46	1,39	0,44	0,46
MgO	0,40	0,35	0,55	0,40	0,35	0,55
K ₂ O	2,20	1,33	1,49	2,21	1,33	1,50
Na ₂ O	0,32	0,25	0,31	0,32	0,25	0,31
P ₂ O ₅	Sp.	0,03	Sp.	Sp.	0,03	Sp.
SO ₃	Sp.	0,07	0,05	Sp.	0,07	0,05
Hydr. H ₂ O	2,14	1,24	3,00	2,15	1,24	3,02
Feuchtigkeit	0,21	0,09	0,35	—	—	—
Summe:	99,91	100,14	99,74	100,01	100,01	99,99

Der vom roten, tonigen Boden durchgeführte Salzsäureauszug lieferte nachstehendes Resultat:

SiO_2	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	(H_2O^-)
HCl-karb.-										
lösL	lösL									
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
0,15	(0,86)	0,02	2,51	11,31	0,07	0,06	0,02	0,02	0,11	(0,94)
Glühverl.	Unlösl.	Rückstand		Summe						
	%			%						
	3,93			81,90					100,10	

Gegenüber dem Hunsrück-schiefer fällt der hohe Gehalt an Kieselsäure und der verhältnismäßig geringe Gehalt an Tonerde auf. Die starke Beweglichkeit des Eisens tritt auch hier deutlich in Erscheinung, ebenso wie die des Kalks und läßt darauf schließen, daß sich erhebliche Verwitterungseinflüsse geltend gemacht haben. Im letzten Aufbereitungsprodukt (11) ist das Eisen stark zur Anhäufung gekommen, aber immer noch in einem relativ hohen Löslichkeitszustand vorhanden, während Erdalkalien und Alkalien sich nur noch wenig löslich erweisen. Da das frische Gestein nicht vorhanden ist, so läßt sich naturgemäß nichts über den eigentlichen Verwitterungsverlauf aussagen, jedoch kann man doch wohl ohne weiteres schließen, daß sich dieser immerhin recht stark beteiligt hat, wie solches auch durch die zum Ausdruck gebrachte augenscheinliche Beschaffenheit der Verwitterungsprodukte bekräftigt wird.

Aus dem Vorkommen der Schiefer bei Geisenheim in der Nähe des Kaolinbruches wurden folgende Proben entnommen, die gleichfalls mehr oder weniger stark angegriffen sind, so daß auch hier das frische, anstehende Gestein fehlt. Auch weist A. Leppla¹⁾ auf eine Analyse eines grünlichweiß gefärbten Tonschiefers nämlicher Art aus einem Steinbruch bei Weihermühle zwischen Johannisberg und Mariental hin, der aber nach seinen oben mitgeteilten Ausführungen auch wohl nicht in ganz frischem Zustande sich befunden haben dürfte, jedoch ebenfalls die Verschiedenheit in der Zusammensetzung dieser veränderten Gesteine zeigt. Diese von A. Lindner durchgeführte Analyse ist unter 6 gemeinsam mit den unserigen aufgeführt. In letzteren handelt es sich in:

Probe 7 um einen noch verhältnismäßig frischen, grünlich gefärbten Phyllit- oder Sericitschiefer,

Probe 8 um einen gebleichten, noch etwas grünlichen, aber doch schon mehr weißen, stärker denn Probe 7 zersetzen Phyllit gleicher Art. Er ist mit Oxydationsanflügen überzogen und liegt in kleinen, schieferigen Bruchstücken vor,

¹⁾ A. Leppla, Erläuterungen zu Bl. Preßbg-Rüdesheim, S. 23.

Probe 9 um einen roten Ton, der das feine Umhüllungsmaterial quarzitischer Gesteine darstellt. Die rot überzogenen, eckigen Gesteinsbruchstücke lassen sich nach Abwaschen ihrer Hülle als hell- und dunkelvioletrot gefärbte Quarzite erkennen.

Die Probe 8 wurde in zwei Teilen untersucht, und zwar einmal ihr Anteil (8a) über 2 mm Größe, der 70,85 % der Gesamtprobe ausmacht, andermal derjenige (8b) unter 2 mm Größe, der den Restanteil von 29,15 % stellt.

Gesamtanalysen.

	6 %	7 %	8a %	8b %	8 %	9 %
SiO ₂	71,52	76,01	76,70	73,13	75,49	61,81
TiO ₂	0,96	0,31	0,58	0,63	0,59	0,66
Al ₂ O ₃	16,64	15,24	13,73	15,61	14,25	16,27
Fe ₂ O ₃	1,99	1,27	1,24	1,43	1,30	5,57
Mn ₃ O ₄	—	—	—	—	—	0,30
CaO	0,06	0,62	0,54	0,70	0,52	2,86
MgO	0,82	0,38	0,45	0,45	0,45	0,33
K ₂ O	4,33	4,19	4,37	5,20	4,60	3,39
Na ₂ O	0,24	0,65	0,64	0,58	0,62	0,58
P ₂ O ₅	0,08	—	—	—	—	0,18
SO ₃	0,02	—	Sp.	0,13	0,04	—
Hydratwasser . . .	3,12	1,92	2,00	2,19	2,05	5,70
Feuchtigkeit . . .		0,04	0,07	0,11	0,08	2,07
Summe:	99,78	100,63	100,32	100,16	99,99	99,72

Wasserfrei berechnet.

	7 %	8a %	8b %	8 %	9 %
SiO ₂	75,56	76,58	73,09	75,55	63,30
TiO ₂	0,31	0,58	0,63	0,59	0,68
Al ₂ O ₃	15,15	13,71	15,60	14,27	16,66
Fe ₂ O ₃	1,26	1,24	1,43	1,30	5,70
Mn ₃ O ₄	—	—	—	—	0,31
CaO	0,62	0,45	0,70	0,52	2,93
MgO	0,38	0,45	0,45	0,45	0,34
K ₂ O	4,17	4,36	5,20	4,61	3,47
Na ₂ O	0,65	0,64	0,58	0,62	0,59
P ₂ O ₅	—	—	—	—	0,18
SO ₃	—	Sp.	0,13	0,04	—
Hydratwasser . . .	1,91	2,00	2,19	2,05	5,84
Summe:	100,01	100,01	100,00	100,00	100,00

Außerdem wurden von den Proben 8b und 9 auch die Salzsäureauszüge mit nachstehendem Ergebnis hergestellt:

Probe 8b.

SiO_3 SiO_2 TiO_2 Al_2O_3 Fe_2O_3 CaO MgO K_2O Na_2O P_2O_5 (H_2O^-)
 HCl- karb.-
 lösL lösl.

% % % % % % % % % % % %
 0.09 (0.10) — 0.01 0.34 0.09 0.04 0.05 0.01 0.03 (0.16)

Glühverl.	UnlösL.	Rückstand	Summe
%	%	%	
2,36	96,93	99,95	

Probe 9.

%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
0,12	(0,55)	0,01	2,79	5,25	2,49	0,23	0,23	0,02	0,10	(2,77)		
			%		%		%					
			8,59		80,15		99,98					

Diesen Befunden ist zu entnehmen, daß auch dieses phyllitische Schiefergestein kieselsäurereich ist und dementsprechend der Probe 9 des vorigen Aufschlusses vom Dachsberg nahe steht. Bei weiterer Zersetzung bzw. Verwitterung hat das Gestein kaum etwas an Kiesel-säure eingebüßt und auch der Tonerdegehalt ist nur wenig verändert worden oder hat doch jedenfalls nicht zugenommen. Die Anteilnahme des Eisens ist gleichfalls dieselbe geblieben und gleiches gilt für die Erdalkalien und Alkalien, wenn man den einzelnen Abweichungen nicht zu große Bedeutung beilegen will, da sie doch nur gering sind. Auch das Hydratwasser hat sich auf gleicher Höhe gehalten, so daß die Annahme zutreffen würde, in diesem Verwitterungsverlauf nur einen mechanischen Aufbereitungsakt zu erblicken, der sich allerdings nur auf zwei Stufen (7 und 8) erstreckt, denn in der Probe 9 liegt schon unzweifelhaft kein reiner Abkömmling des Tonschiefers mehr vor, sondern ein Aufbereitungsprodukt verschiedener Gesteine, wie es die eingeschlossenen Quarzitbruchstücke lehren. Auch der Vergleich des größeren Anteils (8a) mit dem feineren (8b) derselben Probe zeigt, daß die Zerkleinerung des Materials zu einer Erhöhung fast aller Be-standteile, abgesehen von der Kiesel-säure, geführt hat, so daß es sich nur um eine relative Vermehrung der letzteren handeln kann. Der Salzsäureauszug des feineren Anteils der Probe 8 läßt in allen Fällen, vielleicht nur mit Ausnahme des Eisenoxydes, eine sehr geringe Lö-slichkeit seiner Bestandteile erkennen und kontrastiert damit stark gegenüber der Zusammensetzung des Auszuges der Probe 9, der zu-gleich zeigt, daß man es in dieser Probe mit einem Produkt zu tun hat, das insbesondere durch Anhäufung leichtlöslichen Eisens und Kalks seine Beschaffenheit erhalten hat, also aus Verwitterungslösungen

hervorgegangen ist, deren Ausscheidungen sich mit den schwerlöslichen Resten der aufbereiteten Gesteine verbunden haben.

Nun stehen uns aber noch weitere tonschieferige Materialien zur Verfügung, die wir dem Entgegenkommen der Verwaltung des Kaolinwerkes Geisenheim verdanken, da wir dieselben aus einem Stollen des Kaolinbruches entnehmen durften¹⁾. In diesem Stollen war anfangs kaolinitisierter Porphyr, dann Schiefer in verschiedenen Stadien der Zersetzung und schließlich wieder Kaolin aufgeschlossen, und zwar konnten wir nachstehendes Untersuchungsmaterial entnehmen.

Probe 18 ein in seinem Innern ursprünglich wahrscheinlich dunkelrötlich gefärbtes, phyllitisches Schiefergestein, das lichtrosa und auch weiß gebleicht erscheint. Dasselbe ist stark aufbereitet und zu mehr oder weniger großen und kleinen schieferigen Bruchstücken zerfallen.

19 hellweißgelblich aussehendes, „kaolinisiertes“ Aufbereitungssprodukt eines sericitischen bzw. phyllitischen, schieferigen Gesteins in stark zersetzenem Zustand und gleichfalls zu einzelnen Bruchstücken zerfallen.

20 weißes, völlig zersetzes, „kaolinisiertes“, weicherdiges, phyllitisches Gestein, auch vorliegend in Bruchstücken.

21 vollkommen zersetzes, gelbgrau gefärbtes, phyllitisches Gestein. Es ist weicherdig, aber noch in Bruchstücken zusammenhängend und wird von schwarz gefärbten Manganbändern und -adern durchzogen. (Diese Probe wurde nicht analysiert.)

22 Schiefergestein von der Art der Probe 18 im stark zersetzenen Zustand und durch Eisen- und Manganlösungen umgewandelt bzw. infiltriert. Hier wurde nur das feine Material unter 2 mm Korngröße zur Analyse herangezogen. Dasselbe stellt eine dunkelschwarze Masse von erdiger Beschaffenheit vor.

23 oberflächlich gelblich gefärbter, erdiger Rohkaolin, der sich in seinem Innern noch als ein völlig zersetzes, schieferiges Gesteinsgebilde erkennen lässt.

25 gelbbraun gefärbte, oolithische Eisenkonkretionen. Sie bestehen aus Limonit, und handelt es sich in ihnen um abgerollte Bruchstücke, die oberflächlich stark korriadiert erscheinen und den Eindruck hervorrufen, ihre Entstehung ariden Bildungsbedingungen zu verdanken. Einzelne Geoden sind aus der Masse herausgewittert, andere heben sich aus der abgeschliffenen, mattglänzenden Oberfläche heraus.

¹⁾ Auch an dieser Stelle sei Herrn Oberingenieur Mauel bestens für seine freundliche Führung und jederzeitige Unterstützung gedankt.

Gesamtanalysen.

	18	19	20	23	22	25
	%	%	%	%	%	%
SiO ₂	68,91	77,38	65,61	69,65	13,66	51,25
TiO ₂	0,85	0,11	0,77	0,10	0,12	1,10
Al ₂ O ₃	17,85	13,35	15,05	20,41	11,42	2,66
Fe ₂ O ₃	3,15	1,80	6,35	1,59	38,38	33,70
Mn ₃ O ₄	0,03	0,03	0,12	0,51	21,88	0,21
CaO	0,55	0,48	0,75	0,06	0,30	1,55
MgO	1,61	0,86	2,34	0,20	0,43	0,39
K ₂ O	2,97	4,07	4,93	1,13	1,47	0,06
Na ₂ O	0,23	0,23	0,27	0,24	0,26	0,19
P ₂ O ₅	0,11	—	0,17	0,32	0,77	0,08
SO ₃	0,10	0,03	0,13	0,02	0,05	0,02
Hydr. H ₂ O	3,43	1,62	3,45	6,02	10,86	7,62
Feuchtigkeit . . .	0,20	0,11	0,26	0,35	0,60	1,55
Summe:	99,99	100,07	100,20	100,60	100,20	100,38

Wasserfrei berechnet.

	18	19	20	23	22	25
	%	%	%	%	%	%
SiO ₂	69,06	77,41	65,65	69,48	13,71	51,86
TiO ₂	0,85	0,11	0,77	0,10	0,12	1,11
Al ₂ O ₃	17,89	13,36	15,06	20,36	11,47	2,69
Fe ₂ O ₃	3,16	1,80	6,35	1,59	38,53	34,10
Mn ₃ O ₄	0,03	0,03	0,12	0,51	21,97	0,21
CaO	0,55	0,48	0,75	0,06	0,30	1,57
MgO	1,61	0,86	2,34	0,20	0,43	0,39
K ₂ O	2,98	4,07	4,93	1,13	1,48	0,06
Na ₂ O	0,23	0,23	0,27	0,24	0,26	0,19
P ₂ O ₅	0,11	—	0,17	0,32	0,77	0,08
SO ₃	0,10	0,03	0,13	0,02	0,05	0,02
Hydr. H ₂ O	3,44	1,62	3,45	6,00	10,90	7,71
Summe:	100,01	100,60	99,99	100,01	99,99	99,99

Es ist nicht zu erkennen, daß Probe 19 den zuletzt betrachteten phyllitischen Tonschiefern nahesteht, während alle übrigen Proben sich durch einen geringeren Kieselsäuregehalt auszeichnen. Einen hohen Tonerdegehalt weisen sie mit Ausnahme von Probe 23, die als eine völlig zersetzte Schiefermasse zu gelten hat und als Rohkaolin bezeichnet wird, auch nicht auf, was in Hinsicht auf die Natur derartig benannter Zersetzungprodukte (19, 23) etwas eigenartig erscheint. Immerhin ist aber mit einer nicht geringen Vermehrung des Tonerdegehaltes zu rechnen, wenn man ausgehend von Probe 19 über 20 und

18 bis zu 23 den Gehalt an Tonerde verfolgt. Auch ist in 23 nur noch eine geringe Anteilnahme des Eisens, der Erdalkalien und Alkalien festzustellen, so daß sich ein Vorgang in der Richtung einer Kaolinitisierung vollzogen hat. Allerdings ist eigentümlicherweise der Gehalt an Natron nahezu derselbe geblieben und der Gehalt an Kali am höchsten in 20 und 19, d. h. jedenfalls weit höher als in 18, was aber z. T. mit relativen Verschiebungen in Zusammenhang stehen mag. Auch Lösungen von Eisen und Mangan haben beträchtliche Anteilnahme an den Umwandlungsvorgängen gehabt, wofür besonders die Proben 22 und 25 sprechen. Es mag daher darauf hingewiesen sein, daß Fr. Michels¹⁾ die Kaolinitisierung der Schiefer, ebenso wie die des Keratophrys von Geisenheim, den gleichen Verwitterungsvorgängen zuschreibt, die er für die Entstehung der tertiären Verwitterungsböden des Rheinischen Schiefergebirges verantwortlich macht, denn es heißt bei ihm wörtlich: „Wahrscheinlich ist auch die Kaolinisierung des Geisenheimer Keratophrys und der begleitenden Schiefer diesen Verwitterungsprozessen zuzuschreiben. Die dabei frei werdende Kiesel säure und auch das Eisen konnte auf der großen in das Vorkommen hineinstreichenden Spalte Rochusberg-Rotenberg sich weiter bewegen und dort in der Spalte die am Rotenberg und am Kemptener Eck so gut beobachtbare Gangbreccie verkieseln. Die Verkieselung darin zeigt besonders durch die Anwesenheit der typischen ockergelben Schnüre, die hier merkwürdigerweise immer nur auf der Nordseite der verkieselten Brocken zu beobachten sind, sehr große Übereinstimmung mit der Oberflächenverkieselung der Tertiärquarzite.“ Wir wollen an dieser Stelle hierzu noch keine Stellung nehmen, um nicht den späteren diesbezüglichen ausführlichen Erörterungen vorzugreifen, doch ist andererseits auch festzustellen, daß Michels der abweichen den Auffassung W. Wagners²⁾ von der ascendenten Natur der Lösungen gedenkt. Bezuglich des Alters der von ihm in Anspruch genommenen Verwitterungsprozesse äußert er sich schließlich noch wie folgt: „Das Alter dieser Verwitterungsvorgänge ist nicht ganz genau festzulegen. Wahrscheinlich wirkten sie schon im Alttertiär, dürften aber während der ganzen Tertiärzeit angedauert haben.“³⁾

Wenn wir, wie schon einmal angedeutet, nun auch nicht beabsichtigen an dieser Stelle auf das Kaolinproblem einzugehen, da das selbe von uns erst später in den Kreis unserer Erörterungen einbezogen

¹⁾ Fr. Michels, Erläuterungen zu Bl. Bingen-Rüdesheim, S. 39.

²⁾ W. Wagner, Goethe und der geologische Aufbau des Rochusberges bei Bingen. Notizb. d. V. f. Erdk. u. d. Geol. L.-Anst. f. 1925, V. Folge, Heft 8, S. 224, 1926.

³⁾ Fr. Michels, l. c. S. 39.

werden soll, nämlich bei der Besprechung der Kaolinvorkommnisse in der Umgebung Halles sowie derjenigen von Karlsbad, des Fichtelgebirges und des Bayerischen Waldes, so können wir doch bei der innigen Verbundenheit der Umwandlung unserer Schiefer mit der des Felsokeratophrys von Geisenheim hier nicht die Zersetzungsvorgänge dieses letzteren unberücksichtigt lassen und wollen daher anschließend die Ergebnisse unserer Untersuchungen der Umwandlung dieses Gesteins mitteilen, ohne jedoch auf die mutmaßlichen Ursachen dieses Vorganges einzugehen.

Wir haben 5 diesbezügliche Proben entnommen und untersucht, und zwar:

Probe 5 ein fast dichter, kleinkörniger Felsokeratophyr, der die porphyrische Textur nicht mehr erkennen lässt. Er ist grau gefärbt und mit ausgeschiedenem Eisenoxyd überzogen, das sich in die Oberfläche des Gesteins sowie in Sprüngen fortsetzt. Auch sind Anflüge von limonitischer Substanz vorhanden. An sich ist es das frischeste Gestein dieser Art an Ort und Stelle.

Probe 1—4 hellgrauweiß gefärbte, kaolinisierte Zersetzungsstufen in verschiedenem Zustand der Umwandlung. Gelegentlich lassen sich auch grünliche Partien von vermutlich abgeschiedenem Sericit wahrnehmen.

Von diesen weist Probe 3 den stärksten Zersetzungssgrad auf. Sie wurde daher geschlämmt und enthielt 24,94% grobe Schluffanteile und 25,52% feinen Schluff nebst Rohton, die beide nochmals für sich als Probe 4a und 4b analysiert wurden.

Gesamtanalysen.

	5 %	1 %	2 %	3 %	4 %	4a %	4b %
SiO ₂	75,63	75,19	75,28	74,68	68,51	66,79	55,46
TiO ₂	0,06	0,10	0,06	0,08	0,32	0,14	0,17
Al ₂ O ₃	13,92	14,16	15,18	15,99	20,61	22,10	29,34
Fe ₂ O ₃	0,71	0,73	0,88	0,78	0,73	1,15	2,28
Mn ₃ O ₄	0,52	0,68	0,47	0,65	0,86	n. b.	n. b.
CaO	0,99	1,00	0,51	0,62	0,61	0,64	0,65
MgO	0,25	0,42	0,24	0,24	0,28	0,46	0,79
K ₂ O	3,03	2,96	3,64	2,99	2,71	3,06	4,60
Na ₂ O	4,15	4,43	0,56	0,52	0,42	0,22	0,31
P ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—	—
SO ₃	0,05	Sp.	0,05	0,11	Sp.	Sp.	Sp.
Hydratwasser . .	0,63	0,54	2,71	3,60	4,73	5,15	6,74
Feuchtigkeit . .	0,18	0,12	0,19	0,17	0,21	0,05	0,10
Summe:	100,12	100,33	99,77	100,43	99,99	99,76	100,44

Dieselben wasserfrei berechnet.

	5 %	1 %	2 %	3 %	4 %	4a %	4b %
SiO ₂	75,68	75,03	75,60	74,49	68,66	66,98	55,27
TiO ₂	0,06	0,10	0,06	0,08	0,32	0,14	0,17
Al ₂ O ₃	13,93	14,13	15,24	15,95	20,66	22,16	29,24
Fe ₂ O ₃	0,71	0,73	0,88	0,78	0,73	1,15	2,27
Mn ₃ O ₄	0,52	0,68	0,47	0,65	0,86	n. b.	n. b.
CaO	0,99	1,00	0,51	0,62	0,61	0,64	0,65
MgO	0,25	0,42	0,24	0,24	0,28	0,46	0,79
K ₂ O	3,03	2,95	3,66	2,98	2,72	3,07	4,58
Na ₂ O	4,15	4,42	0,56	0,52	0,42	0,22	0,31
P ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—	—
SO ₃	0,05	Sp.	0,05	0,11	Sp.	Sp.	Sp.
Hydratwasser . .	0,63	0,54	2,72	3,59	4,74	5,16	6,72
Summe:	100,00	100,00	99,99	100,01	100,00	99,98	100,00

Umgerechnet auf Molekulargewichtsprozentzahlen stellen sich diese Befunde wie folgt:

Molekulargewichtsprozentzahlen

	5 %	1 %	2 %	3 %	4 %	4a %	4b %
SiO ₂	80,65	80,22	77,19	74,58	68,28	66,12	54,75
TiO ₂	0,04	0,08	0,04	0,06	0,24	0,10	0,12
Al ₂ O ₃	8,73	8,88	9,15	9,40	12,08	12,87	17,04
Fe ₂ O ₃	0,28	0,30	0,34	0,29	0,27	0,43	0,84
Mn ₃ O ₄	0,15	0,19	0,13	0,17	0,22	—	—
CaO	1,13	1,15	0,56	0,67	0,65	0,67	0,69
MgO	0,40	0,67	0,37	0,36	0,42	0,68	1,17
K ₂ O	2,06	2,01	2,38	1,90	1,72	1,94	2,89
Na ₂ O	4,28	4,57	0,55	0,50	0,41	0,21	0,30
SO ₃	0,04	Sp.	0,04	0,08	Sp.	Sp.	Sp.
Hydratwasser . .	2,24	1,92	9,25	11,99	15,71	16,98	22,19
Summe:	100,00	99,99	100,00	100,00	100,00	100,00	99,99

Die Umwandlung des Felsokeratophrys zeigt sich nach den vorstehenden Befunden als ein zum Kaolin durchaus regelmäßig verlaufener Vorgang, indem die Kieselsäure von Probe 5 über 1, 2, 3 bis Probe 4 abgenommen hat, das Gegenteil hinsichtlich der Tonerde geschehen ist und das Hydratwasser ebenfalls zugenommen hat. Im groben Schluff und den feinsten Anteilen der Probe 4 setzt sich dieser Verlauf weiter fort und läßt erkennen, daß die feinsten Anteile schon

eine Zusammensetzung haben, die dem Kaolin verhältnismäßig nahe kommt, wenn auch die Anteilnahme der Erdalkalien und Alkalien, insbesondere des Kalis, noch recht hoch ist, was aber damit im Zusammenhang stehen dürfte, daß die feinen und feinsten Silikatanteile, die noch nicht ganz von diesem Vorgang betroffen worden sind, sich gerade dort wegen ihrer feinen Zerteilung angehäuft haben. Das Eisen hat das gleiche Schicksal gehabt, insofern es zunächst wenig von dem Vorgang in Mitleidenschaft gezogen worden ist, jedoch in den feinen Teilen wiederum infolge seines Zustandes eine Anhäufung erfahren hat. Der Gehalt an Mangan weist darauf hin, daß dieses in Lösungen vorhanden gewesen sein dürfte, die mit dem Fortgang der Umwandlung konzentriert worden sind. Der Gehalt an Kalk hat abgenommen, der an Magnesia etwas zugenommen, wenn auch nur in den Schlämmprodukten. Das Kali hat sich dagegen während des ganzen Verlaufes der Umwandlung nahezu auf gleicher Höhe erhalten, erst im feinsten Anteil der Stufe 4 tritt eine Vermehrung seines Gehaltes infolge des schon oben angedeuteten Verhaltens ein. Das Natron ist dem Kaolinitisierungsvorgang besonders stark unterworfen gewesen, indem seine Anteilnahme von Stufe 3 an rapide gefallen ist. Trotz alledem ist es aber nicht zu einer abgeschlossenen Bildung von Kaolin gekommen, denn nicht nur, daß selbst die vorhandenen Gehalte an Kieselsäure, Tonerde und Hydratwasser des feinsten Schlämmproduktes der Probe 4 hierfür nicht sprechen, erweist sich auch die Anteilnahme der Erdalkalien und Alkalien, insbesondere des Kalis, hierfür als viel zu hoch. Diese Feststellungen ergeben sich mit völliger Klarheit sowohl aus den unmittelbaren Analysenbefunden als auch aus den Molekulargewichtsprozentzahlen. Sie zeigen jedenfalls, daß der Felsokeratophyr einem weit stärkeren Kaolinitisierungsprozeß unterworfen gewesen ist als die phyllitischen Schiefer, bei denen doch eigentlich nur der Richtung oder dem Sinne nach von einem solchen Vorgang die Rede sein kann. Es scheint daher, daß der Felsokeratophyr den Einflüssen dieser Umwandlung weit zugänglicher als der Tonschiefer gewesen ist, da doch angenommen werden kann, daß der Zersetzungsvorgang bzw. die Agentien desselben in gleicher Weise und Intensität auf beide Gesteinsarten eingewirkt haben. Fr. Michels hat diesem Vorgange gleichfalls seine Aufmerksamkeit geschenkt und ausgehend von zwei von A. Lindner untersuchten Proben, die eine von einem ziemlich festen Gestein am Wege und die andere von einem Gestein aus dem Tagebau des Kaolinbruches stammend, geschlossen, daß eine gleichmäßige Zersetzung des im Gestein vorhandenen Kali- und Natronfeldspatgehaltes erfolgt sei und daß die Kaolinisierung zur Hauptsache die Feldspäte betroffen

haben. Die dieses Verhalten wiedergebenden Analysen seien hier einschließlich aufgeführt:¹⁾

Probe I.

SiO_3 %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	CaO %	MgO %	K_2O %	Na_2O %	H_2O %	Summe
74,33	15,21	0,93	0,09	0,12	4,92	4,28	0,15	100,03

Probe II.

SiO_3 %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	CaO %	MgO %	K_2O %	Na_2O %	H_2O %	Summe
73,05	17,35	1,55	0,06	0,33	1,91	1,07	4,14	99,49

Solches können wir nun allerdings durch unsere Ermittlungen nicht bestätigen, wohl aber, wenn er zu dem Ergebnis gelangt, „die Alkalien sowie etwas Quarz wurden fortgeführt, Tonerde dagegen angereichert. Die Kolonisierung ist auch in den am meisten zersetzen Gesteinen noch nicht völlig abgeschlossen, so daß bei der Gewinnung von Kaolin auch noch Feldspat gewonnen wird“,²⁾ denn aus dem Verhältnis von Kieselsäure und Tonerde in dem feinsten Schlammprodukt der Probe 3 ergibt sich immer noch ein größerer Überschuß an Kieselsäure, der auf die Anwesenheit von Quarz zurückzuführen ist, ganz abgesehen davon, daß die Mengen der vorhandenen Erdalkalien und Alkalien sowie auch die des Eisens gegen eine völlige Kaolinitisierung des Gesteins sprechen.

Wir haben uns für unsere Zwecke nun aber nicht mit der Untersuchung der Umwandlungerscheinungen der phyllitischen Schiefer und des Felsokeratophrys aus dem Kaolinbruch begnügt, sondern haben auch die Verwitterungsprodukte und Bodenbildungen auf und am Rotenberg von Geisenheim in der unmittelbaren Nähe des Kaolinbruches auf ihre Zusammensetzung hin geprüft, um noch weiteren Aufschluß über die Verwitterung der Tonschiefer zu erhalten.

Diese Untersuchungen erstrecken sich auf die Oberkrume eines braun gefärbten, lehmigen Weinbergbodens (3), in dessen Nähe Konglomeratbildung mit eisenoxydischem, rotem und braunem Bindemittel und geröteter Oberfläche ausstreichen bzw. zutage treten, welch letztere jedoch nicht analysiert wurden. Der Fundort liegt an der Grenze der auf der geologischen Spezialkarte von Preußen eingezzeichneten veränderten Tonschiefer und Quarzite und der tertiären Sande. Ferner wurde die Oberkrume eines rotbraun gefärbten, lehmigen, etwa 1 m mächtigen Weinbergbodens (4) aus der unmittelbaren Nähe des Kaolinbruches, d. h. schon mehr im angrenzenden

¹⁾ Fr. Michels, Erläuterungen z. Bl. Bingen-Rüdesheim, S. 34.

²⁾ Fr. Michels, a. a. O., S. 34.

Gebiet der älteren diluvialen Taunusschotter (dlt) gelegen, analysiert. Gleiches geschah mit der darunter befindlichen, etwa 20 cm starken, weißlichen Schicht eines mit Quarzitbruchstücken durchsetzten kalkhaltigen Materials (5), sowie auch mit dem Quarzit selbst (6), der innerlich noch frisch, dagegen außen mit einer weißen Zersetzungsrinde überzogen ist, jedoch nur der frische Kern desselben wurde verwandt. Durch Rutschungen des Geländes am Rande der Kaolingrube waren Spalten entstanden, aus denen die Proben 5 und 6 entnommen werden konnten. Auch die beiden Weinbergböden (3 und 4) enthielten gröbere Gesteinsbruchstücke, bestehend aus Quarzit, Tonschiefer und Konglomeraten, in Probe 3 und 5 fanden sich außerdem auch kleine, weiße Quarzgerölle. Die Tonschieferbruchstücke sind nur selten vorhanden und kennzeichnen sich alsdann dadurch, daß sie im Innern einen harten, quarzitischen Anteil aufzuweisen haben, es scheint daher, als wenn nur solche Stücke als die letzten Aufbereitungprodukte der Schiefer übrig geblieben sind. Man ersieht hieraus, daß es sich in der Tat in allen Proben um Aufbereitungprodukte verschiedener, den unteren devonischen Schichten angehörender Gesteine handeln dürfte und die kalkhaltige Schicht vermutlich ein dem Cyrenenmergel nahestehendes Gebilde ist. Außer der Bauschanalyse wurden von allen Proben mit Ausnahme des Quarzits auch Salzsäureauszüge hergestellt.

Gesamtanalysen.

	3 %	4 %	5 %	6 %
SiO ₂	68,60	68,23	17,90	95,70
TiO ₂	0,52	0,61	0,28	0,18
Al ₂ O ₃	9,07	9,61	2,74	0,61
Fe ₂ O ₃	5,09	5,31	2,78	0,90
CaO	4,19	4,12	40,25	0,70
MgO	1,64	1,17	0,83	0,45
K ₂ O	1,61	1,71	0,53	0,72
Na ₂ O	0,77	0,58	0,34	0,26
P ₂ O ₅	0,24	0,38	0,23	0,04
SO ₃	0,04	0,04	Sp.	0,03
CO ₂	3,29 ¹⁾	3,23	31,58	—
Humus	0,89	1,31	—	—
Hydr. H ₂ O	2,46	2,87	1,87	0,48
Feuchtigkeit	2,05	0,99	0,93	0,07
Summe:	100,46	100,16	100,26	100,14

¹⁾ Der Kohlensäuregehalt wurde nicht bestimmt, sondern aus dem Gehalt an salzsäurelöslichem CaO berechnet und dementsprechend wurden aus dem Glühverlust die Anteile an Humus ebenfalls berechnet.

Dieselben wasser- und humusfrei berechnet.

	3 %	4 %	5 %	6 %
SiO ₂	70,34	69,72	18,02	95,63
TiO ₂	0,53	0,62	0,28	0,18
Al ₂ O ₃	9,30	9,82	2,76	0,61
Fe ₂ O ₃	5,22	5,43	2,80	0,90
CaO	4,30	4,21	40,52	0,70
MgO	1,68	1,20	0,84	0,45
K ₂ O	1,65	1,75	0,53	0,72
Na ₂ O	0,79	0,59	0,34	0,26
P ₂ O ₅	0,25	0,39	0,23	0,04
SO ₃	0,04	0,04	Sp.	0,03
CO ₂	3,37	3,30	31,79	—
Hydr. H ₂ O	2,52	2,93	1,88	0,48
Summe:	99,99	100,00	99,99	100,00

Salzsäureauszüge.

	3 %	4 %	5 %
SiO ₂ HCl-lösl.	0,13	0,12	0,12
SiO ₂ karb.-lösl.	(1,01)	(0,91)	(1,41)
TiO ₂	0,02	0,02	0,02
Al ₂ O ₃	4,10	4,07	1,32
Fe ₂ O ₃	1,49	1,51	0,77
CaO	3,77	4,00	39,95
MgO	0,97	0,67	0,63
K ₂ O	0,31	0,34	0,12
Na ₂ O	0,03	0,02	0,03
P ₂ O ₅	0,24	0,38	0,23
SO ₃	0,04	0,04	Sp.
Hydr. H ₂ O + CO ₂ + Humus . .	5,92	6,52	33,12
Feuchtigkeit	2,58	2,37	1,88
unlös. Rückstand	80,34	79,82	21,75
Summe:	99,94	99,88	99,94

Hiernach stehen sich zunächst die beiden Weinbergböden außerordentlich nahe, man darf wohl sagen, daß sie eigentlich ganz gleich zusammengesetzt sind. Es geht dieses sowohl aus der Gesamtanalyse als auch aus dem Salzsäureauszug hervor. Sie sind wohl zur Hauptache als Abkömmlinge des Schiefers zu betrachten und nur wenig mit dem Verwitterungsmaterial des Quarzits melioriert. Ihr Vergleich mit dem Verwitterungsboden des Hunsrückschiefers des Profils

an der Straße von Kellenbach (Probe 5, siehe S. 251) läßt dieses entnehmen, macht es aber auch zugleich wahrscheinlich, daß der höhere Kalkgehalt und ebenso derjenige an Phosphorsäure auf eine Düngung der Böden mit beiden Stoffen zurückzuführen ist. Der Quarzit entspricht in seiner Zusammensetzung dem Taunusquarzit, und die kalkhaltige Schicht im Untergrund des Weinbergbodens 4 besitzt bei einem Gehalt von 71,83 % CaCO_3 eine mergelartige Beschaffenheit.

Die chemische Zusammensetzung der Weinbergböden spricht nicht für eine fossile Entstehung bzw. Verwitterung, es geht dieses schon aus ihrer nahen Übereinstimmung mit dem sicherlich rezenten Verwitterungsboden gleicher Art an der Straße vor Kellenbach hervor.

Sehr in die Augen fallend sind die Unterschiede in der Umwandlung des Tonschiefers, wenn man die letzten Aufbereitungprodukte desselben, wie sie uns zur Verfügung stehen (vgl. dazu nachstehende Tabelle), nämlich den Weinbergboden am Rotenberg bei Geisenheim (Probe 4) mit dem aus der Kaolingrube von Geisenheim (Probe 23) und dem in der Nähe derselben zutage anstehenden (Probe 8) vergleicht. Andererseits stehen die letzten Aufbereitungprodukte des Tonschiefers vom Aufschluß Burglayen-Rümmelsheim (Probe 16 und 15), sowie dasjenige östlich von Rümmelsheim (Probe 3) in mancher Hinsicht dem der Geisenheimer Kaolingrube (Probe 23) wieder recht nahe, während sich dasjenige vom „Dachsberg“ (Probe 9) keinem der anderen direkt an die Seite stellen läßt. Da es sich in den Vorkommnissen vom Rotenberg und von vor Kellenbach (Probe 5) sicherlich nur um eine rezente Bildungsweise handelt, so scheint die Annahme berechtigt, daß die übrigen Vorkommnisse ihre Entstehung einer fossilen Verwitterung verdanken. Allerdings scheint dies für das Verwitterungsprofil in der Nähe des Geisenheimer Kaolinbruches und des Dachsberges etwas zweifelhaft zu sein und für den Kaolinitisierungsvorgang des Geisenheimer Vorkommens insofern, ob man gewillt ist, diesen letzten Vorgang als einen solchen der Verwitterung anzusehen. Wir werden darauf zurückzukommen haben, wenn wir, wie schon angedeutet, die übrigen Kaolinitisierungsvorgänge, die wir untersucht haben, zur Wiedergabe bringen. Immerhin gestaltet sich jedoch die Auslegung der gefundenen Analysenwerte bei dem Tonschiefer dadurch insbesondere schwierig, daß die Bewegung und Abscheidung des Eisens, die ständig bei den Aufbereitungsprozessen mehr oder weniger stark mitgewirkt haben, das Bild außerordentlich trüben und leicht zu Fehlschlüssen Veranlassung geben. Es wird daher erst dann möglich sein, ein abschließendes Urteil zu fällen, wenn wir in der Lage sind, das

uns noch weiter zur Verfügung stehende, diesbezügliche umfangreiche Untersuchungsmaterial aus dem Fichtelgebirge, dem Bayerischen Wald usw. mitzuteilen.

	4 %	23 %	8 %	9 %	16 %	15 %	3 %	5 %
SiO ₂ . .	69,72	69,48	75,55	69,75	63,86	53,16	54,44	70,01
TiO ₂ . .	0,62	0,10	0,59	0,76	0,83	0,85	1,20	0,90
Al ₂ O ₃ . .	9,82	20,36	14,27	8,72	23,63	24,10	29,00	11,74
Fe ₂ O ₃ . .	5,43	1,59	1,30	14,87	1,88	10,20	5,96	4,48
Mn ₃ O ₄ . .	—	0,51	—	Sp.	—	—	—	Sp.
CaO . .	4,21	0,06	0,52	0,46	0,99	0,94	0,24	1,35
MgO . .	1,20	0,20	0,45	0,55	0,47	0,92	0,72	0,99
K ₂ O . .	1,75	1,13	4,61	1,50	1,57	1,78	1,70	2,06
Na ₂ O . .	0,59	0,24	0,62	0,31	0,76	0,94	1,28	1,02
P ₂ O ₅ . .	0,39	0,32	—	Sp.	Sp.	Sp.	0,22	0,05
SO ₃ . .	0,04	0,02	0,04	0,05	0,49	0,48	0,12	0,12
CO ₂ . .	3,30	—	—	—	—	—	—	—
Hydr.H ₂ O	2,93	6,00	2,05	3,02	5,52	6,63	5,10	7,27
Summe:	100,00	100,01	100,00	99,99	100,00	100,00	99,98	99,99

In der vom vorliegenden Gebiet etwas entfernt gelegenen Ziegelei-
rube von Lang Göns steht etwa 10 km südlich von Gießen ein anderes
devonisches Schiefergestein an, nämlich die dem Wissenbacher- und
Kieselgallenschiefer des unteren Mitteldevons angehörenden Ton-
schiefer und Dachschiefer. Das Gestein ist stark verwittert und liegt
in diskordanter Lagerung unter Diluvialbedeckung. Es wurden
drei Proben entnommen:

3 Ein stark zersetzer, aber noch fester Tonschiefer von phyllitischer Beschaffenheit. Er ist durch Eisenausscheidungen auf den Schieferungsflächen rötlichbraun angefärbt, wie überhaupt fast überall von solchen durchsetzt.

2 Gleichfalls stark zersetzer, jedoch weicher, eisenschüssiger Tonschiefer derselben Art in mehr oder weniger kleinen Bruchstücken von hellgraugelblicher Färbung. Seine Schieferung ist noch deutlich erkennbar.

1 Feinkörniges, erdiges, toniges Verwitterungsprodukt des Schiefers von gelbbrauner Farbe, durchsetzt mit den stark zersetzen, hellgelblich gefärbten Tonschieferbruchstücken des Muttergestein.

Die chemische Untersuchung derselben ergab nachstehendes Resultat:

Gesamtanalysen.

	3 %	2 %	I %	wasserfrei berechnet		
				3 %	2 %	I %
SiO ₂	54,98	59,14	52,87	55,99	60,25	53,73
TiO ₂	0,92	0,95	0,91	0,93	0,97	0,92
Al ₂ O ₃	22,66	20,61	23,51	23,07	21,00	23,89
Fe ₂ O ₃	7,67	7,00	8,69	7,81	7,13	8,83
CaO	0,60	0,76	1,07	0,61	0,77	1,09
MgO	1,58	1,33	1,41	1,61	1,36	1,43
K ₂ O	3,21	2,09	1,64	3,27	2,13	1,67
Na ₂ O	0,47	0,52	0,27	0,48	0,53	0,27
P ₂ O ₅	0,35	0,13	0,25	0,36	0,13	0,25
SO ₃	0,49	—	0,03	0,50	—	0,03
Hydr. H ₂ O . . .	5,27	5,62	7,75	5,37	5,73	7,88
Feuchtigkeit . . .	1,50	1,82	1,90	—	—	—
Summe:	99,70	99,97	100,30	100,00	100,00	99,99

Von dem Schieferzersatz Probe I wurde auch ein Salzsäureauszug hergestellt. Er ließ folgende Bestandteile in Lösung gehen:

SiO ₂	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	(H ₂ O)
HCl-karb.											
lösL	lösL										
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
0,22	0,01	4,22	8,14	0,51	0,55	0,24	0,03	0,25	0,03	(4,56)	

Glühverl.	UnlösL.	Rückstand	Summe
%	%	%	%
10,39	75,77	100,36	

Aus den Befunden der Bauschanalysen geht hervor, daß die Kiesel säure zunächst eine Erhöhung, dann aber ein starkes Absinken erlitten hat, für die Titansäure ist ein solcher Verlauf höchstens der Tendenz nach noch erkennbar. Die Tonerde hat demgegenüber zunächst eine Abnahme erfahren, um dann wieder auf gleiche Höhe zu steigen, wenn auch wohl etwas darüber hinaus. Das Eisen hat sich vermehrt, aber auch nicht progressiv zum Verwitterungsverlauf, sondern um gleichfalls zunächst eine Depression zu erleiden. Nur der Gehalt an Kalk hat von Anfang an bis zu Ende eine Steigerung durchgemacht, die Magnesia ist nur wenig in Mitleidenschaft gezogen worden und die Alkalien sind dagegen fast gleichmäßig gefallen. Es hat daher den Anschein, als wenn lediglich ein mechanischer Zerfall des Tonschiefers vorliegt, wobei allerdings gleichzeitig eine Erhöhung von Eisen und

Kalk stattgefunden hat, sowie die Alkalien eine Verminderung erfahren haben, was gleichfalls gut damit in Übereinstimmung stehen und für einen ganz normalen Verwitterungsvorgang sprechen würde. Die vorübergehende Zunahme der Kieselsäure bzw. Abnahme der Tonerde und des Eisens sind unter diesem Verhalten durchaus verständlich, insofern als durch den mechanischen Zerfall zunächst die feineren, tonigen und limmerigen Anteile eine Zertrümmerung erleiden, wodurch die harten quarzitischen Teile eine relative Anreicherung erfahren, jedoch schließlich bei weiterem Zerfall wieder ein Ausgleich erfolgt. Dem ist aber doch wohl der Ausfall des Salzsäureauszuges entgegenzuhalten, der bestimmt auf eine beträchtliche Löslichmachung von Fe_2O_3 , Al_2O_3 und CaO hinweist, ja selbst MgO und K_2O auch noch als im recht löslichen Zustande im letzten Aufbereitungsprodukt erkennen läßt.

Ob es sich in diesem Aufschluß nun um eine fossile oder rezente Verwitterung des Tonschiefers handelt, läßt sich aus den vorliegenden Befunden vorläufig nur insoweit beantworten, als daß sich die Abnahme berechtigt erweist, die rezente Bildungsweise infolge der Überdeckung des Schiefers mit diluvialem Lehm als ausgeschlossen anzusehen, nicht aber ist ohne weiteres zu schließen, daß ein zur Tertiärzeit sich vollzogener Verwitterungsvorgang vorliegt. Dieses zu entscheiden muß späteren Erörterungen vorbehalten bleiben.

Auf dem Hochplateau des Rheinischen Schiefergebirges zwischen Taunus und der Lahn finden sich nur ausnahmsweise einwandfreie Aufschlüsse, da der dort anstehende Hunsrück-schiefer (tu^3w der geolog.

Gesamtanalyse

Salzsäureauszug

		wasserfrei berechnet		
SiO_2	61,68	62,96	SiO_2 HCl-lösl. . . .	0,16
TiO_2	0,90	0,92	SiO_2 karb.-lösl. . . .	(0,56)
Al_2O_3	19,47	19,88	TiO_2	0,02
Fe_2O_3	7,22	7,37	Al_2O_3	3,79
CaO	0,55	0,56	Fe_2O_3	6,34
MgO	0,64	0,65	CaO	0,18
K_2O	1,19	1,21	MgO	0,31
Na_2O	0,49	0,50	K_2O	0,18
P_2O_5	0,15	0,15	Na_2O	0,05
SO_3	0,04	0,04	P_2O_5	0,13
Hydr. H_2O	5,63	5,75	SO_3	Sp.
Feuchtigkeit	2,30	—	H_2O	(2,85)
Summe:	100,26	99,99	Glühverlust	8,12
			unlös. Rückstand .	80,62
				99,90

Übersichtskarte 1:200000) zumeist von den durch Kultur veränderten Ackerböden überdeckt wird. An der Straße zwischen Espenschied und Welterod im Gebiet nördlich des Wisperbaches stießen wir jedoch in einer kleinen Lehmgrube auf eine noch nicht von der Bodenkultur in Mitleidenschaft gezogene Ablagerung, die wahrscheinlich ein etwa zur Tertiärzeit umgelagertes Aufbereitungsprodukt des Ton- und Bänder-schiefers des Hunsrückschiefers darstellt und dort in 2—4 m Mächtigkeit aufgeschlossen ist. Es handelt sich um einen unregelmäßig gelagerten, krümeligen Ton von gelbroter Färbung, der mit vorstehendem (vgl. S. 279) Ergebnis analysiert werden konnte:

Es ist hieraus zu entnehmen, daß jedenfalls ein Schieferzersetzungs- und Aufbereitungsprodukt vorliegt, das seiner chemischen Zusammensetzung nach in den Rahmen der ähnlichen oder analogen Bildungen hineinpaßt.

Ausgehend oberhalb südlich von Abmannshausen zieht sich von W nach NO eine schmale, durch Verwerfungen wiederholt zergliederte Zone der Hermeskeilschichten (tuh der Preuß. Karte bzw. tu¹h der Hess. Karte) bis zum Nothgotteswäldchen hin, um dort zwar schon weit verbreitet von oligozänen Tonen zeitweise verdeckt zu werden und sich dann noch weiter in gleicher Richtung fortzusetzen. Die Fahrstraße vom Jagdschloß Niederwald nach Aulhausen kreuzt diese Schichten unweit oberhalb von Aulhausen, so daß sie hier in einem Aufschluß freigelegt werden. A. Leppla¹⁾ beschreibt dieselben folgendermaßen: „Sie stellen eine wenig mächtige Reihe von schiefrigen und glimmerreichen Quarziten oder Sandsteinen vor, die sich bei regelmäßiger Schichtenfolge zwischen die bunten Schiefer und die Taunusquarzite einschiebt. Bezeichnend für sie sind im allgemeinen eine rötliche Färbung, ein gewisser Reichtum an Glimmer, oft auch an Kaolin, Feldspat und wechselnde Korngröße. Mit den Quarziten und Sandsteinen wechseln nach der Tiefe grünlichgraue und graue Tonschiefer. Die rötliche Farbe der Schichten dürfte nachträglich durch Verwitterung entstanden und dem unzersetzten Gestein fremd sein. Auch die Schiefer nehmen häufig eine gelbe oder rötliche Farbe an . . . Der Umstand, daß auch manche Gesteine der bunten Schiefer und auch wohl des Taunusquarzites im verwitterten Zustand eine rötliche Färbung annehmen, erschwert das Auseinanderhalten der drei Stufen besonders auf den Hochflächen.“

Im vorliegenden Aufschluß werden die steilgestellten, stark zer-setzten Quarzitschiefer von gelb und rot gefärbten Sanden diskordant überlagert und konten eine Anzahl von deutlich zu unterscheidenden Proben entnommen und z. T. auch der Untersuchung zugeführt werden.

¹⁾ A. Leppla, Erl. z. Bl. Preßberg-Rüdesheim, S. 16 u. 17.

1 Ein gelb gefärbter Sand, bestehend in seinen Anteilen unter 2 mm Korngröße aus gelbräunlichem sandigen Material, über 2 mm aus bis zu 3 cm großen Bruchstücken eines gelben, mittelfeinkörnigen, verwitterten Sandsteins von karbonathaltigem Bindemittel und gelegentlich durchsetzt von kleinen, weißen Glimmer-(Muskovit-)Fetzen. Die Sandsteinbruchstücke sind durchaus mürbe und lassen sich leicht zerbrechen.

2 Ein kräftig dunkelrot gefärbter Sand, der in seinen Gesteinsanteilen über 2 mm Sandsteinbruchstücke von bis zu 5 cm Durchmesser führt. Dieser Sandstein ist gleichfalls rot gefärbt und stellt sich als ein durch Eisenlösungen infiltriertes Gestein dar. Er ist z. T. äußerlich gebleicht, so daß rosa und weiß gefärbte Partien mit den durch Eisenoxyd stark imprägnierten, roten Teilen seines Kerns abwechseln. Muskovit in weißen Fetzen ist gleichfalls, aber reichlicher denn in Probe 1 zugegen. Auch sind die Sandsteinbruchstücke etwas fester als die der Probe 1, aber dennoch auch mürbe und zerbrechlich, desgleichen besitzen sie eine karbonatische Bindemittelsubstanz.

3 Toniger, schieferiger, stark glimmerhaltiger (Muskovit) Sandstein oder stark zersetzer Tonschiefer von roter, teilweise auch hellerer Farbe. Er ist sehr mürbe und zu Bruchstücken leicht zerbrechlich. Auch hier scheint das Eisen aus Lösungen zugeführt worden zu sein. Das Gestein besitzt ein stark karbonathaltiges Bindemittel, zeigt sich als ein sehr reichlich und tief eingreifend zersetzes Gebilde und liegt zur Hauptsache in größeren Bruchstücken vor.

4 Fester durch Eiseninfiltration rot angefärbter Sandstein. Man erkennt aufs deutlichste die Bewegung und Wanderung des Eisens auf den Schichtflächen seiner Oberfläche als auch in der Schichtung des Gesteins selbst. Z. T. ist der Sandstein von festen, harten, grau gefärbten Quarzitpartien parallel zur Schichtfläche durchsetzt. Manche Sandsteinstücke sind auch etwas mürber, aber immer doch noch etwas fest. Auch er führt Muskovit in weißen Fetzen.

5 Übergangsbildungen von Probe 4 zu 3 bzw. 2. Weicherdige, sandige, stark rot gefärbte Produkte von der Beschaffenheit durch Eisenausscheidungen verbackener Sande, z. T. auch konkretionärer Art. Sie machen den Eindruck von Gebilden, die durch mechanische und chemische Umwandlung unter teilweiser Mitwirkung von Wasser hervorgegangen sind.

6 Grau bis gelbgrau gefärbter, reiner, fester Quarzit von bankförmiger Ausbildung. Auch dieser ist von Eisenlösungen z. T. infiltriert und stark umgewandelt worden und hat daher rote, tiefer in das Gestein hineingreifende Durchtränkungszonen aufzuweisen.

Gesamtanalysen.

	1 %	2 %	3 %	4 %	5 %	6 %
SiO ₂	82,12	84,41	48,45	89,95	65,80	95,57
TiO ₂	0,44	0,38	0,63	0,19	0,26	0,24
Al ₂ O ₃	3,10	2,44	14,06	3,26	1,64	0,55
Fe ₂ O ₃	2,70	3,18	11,93	1,65	3,05	0,81
CaO	5,02	4,21	10,60	0,26	14,12	0,25
MgO	0,86	0,65	0,60	0,58	0,92	0,60
K ₂ O	0,14	0,21	1,27	0,75	0,98	0,70
Na ₂ O	0,14	0,13	0,17	0,13	0,10	0,22
P ₂ O ₅	0,03	0,03	0,06	Sp.	Sp.	—
SO ₃	0,02	—	—	0,20	0,17	0,05
CO ₂	3,37	2,97	7,54	—	10,50	—
Humus	0,15	0,14	0,21	—	—	—
Hydr. H ₂ O. . . .	1,81	1,15	4,36	1,86	2,04	0,85
Feuchtigkeit . . .	0,23	0,22	0,70	0,70	0,55	0,11
Summe:	100,13	100,12	100,58	99,53	100,13	99,95

Dieselben wasser- und humusfrei berechnet.

	1 %	2 %	3 %	4 %	5 %	6 %
SiO ₂	82,33	84,61	48,61	91,01	66,08	95,72
TiO ₂	0,44	0,38	0,63	0,19	0,26	0,24
Al ₂ O ₃	3,11	2,45	14,11	3,30	1,65	0,55
Fe ₂ O ₃	2,71	3,19	11,97	1,67	3,06	0,81
CaO	5,03	4,22	10,64	0,26	14,18	0,25
MgO	0,86	0,65	0,60	0,59	0,92	0,60
K ₂ O	0,14	0,21	1,27	0,76	0,98	0,70
Na ₂ O	0,14	0,13	0,17	0,13	0,10	0,22
P ₂ O ₅	0,03	0,03	0,06	Sp.	Sp.	—
SO ₃	0,02	—	—	0,20	0,17	0,05
CO ₂	3,38	2,98	7,56	—	10,55	—
Hydr. H ₂ O. . . .	1,81	1,15	4,37	1,88	2,05	0,85
Summe:	100,00	100,00	99,99	99,99	100,00	99,99

Betrachtet man die Zahlenwerte der ursprünglichen Gesamtanalysen, so fällt schon auf, daß die Proben 1 und 2, d. h. die Sande, mit dem Sandstein Probe 4, ja sogar auch mit dem Quarzit Probe 6 wohl in Beziehung stehen. Deutlicher kommt dieses aber zum Ausdruck beim Vergleich der Zahlen für die von Wasser und organischer Substanz befreite Substanz. Etwas störend wirkt nur der Gehalt der Proben 1 und 2 an CO₂. Die Probe 3 fällt völlig aus dem Rahmen heraus, sie dürfte daher, schon nach dem makroskopischen Befund zu urteilen, als Zersetzungspunkt eines schieferigen, tonigen Gesteins

mit einem weit höheren Gehalt an Kali, der wohl auf die beträchtliche Gegenwart von Glimmer zurückzuführen ist, einen anderen Ursprung haben, nämlich das Verwitterungsprodukt eines Tonschiefers bzw. tonschieferiger Einlagerungen im quarzitischen oder kiesel-säurereichen Gestein sein. Doch auch hier verschleiert der hohe Gehalt an CO_2 und Kalk den Zusammenhang. Noch weit mehr trifft dieses für die Probe 5 zu, die ihrer Natur nach als eine durch Eisen- und Karbonatauscheidungen verbackene Masse von sandiger Substanz anzusehen ist.

Auf Grund der Kohlensäurebestimmungen und der Annahme, daß die Kohlensäure in allen Fällen zur Hauptsache mit dem Kalk als Calciumkarbonat gebunden vorliegt, errechnen sich die Gehalte an CaCO_3 der vorliegenden Proben zu:

1	2	3	5
%	%	%	%
7,68	6,77	17,18	23,98

so daß noch ein Rest für überschüssiges CaO von

%	%	%	%
0,71	0,43	1,02	0,75

unter Zugrundelegung der auf wasser- und humusfrei berechneten Analysenwerte übrigbleibt. Stellt man nun diese Kalkwerte in Rechnung, so gelangt man zur Aufstellung nachstehender Zusammensetzung der kalkkarbonatfreien Substanz; welche die vorhandenen Beziehungen der einzelnen Proben zueinander durchaus klar zur Wiedergabe bringt und dartut, daß die Sande 1 und 2 nicht allein das Verwitterungsprodukt des Sandsteins Probe 4 sind, sondern, auch daß dieser aus dem Quarzit der Probe 6 hervorgegangen ist, so daß sich also ein unmittelbarer Verwitterungsverlauf des Quarzits zu erkennen gibt, der unzweifelhaft unter Mitwirkung eisenreicher Lösungen und von Karbonatzufuhr stattgefunden hat:

	1	2	4	6	5	3
	%	%	%	%	%	%
SiO_2	89,20	90,75	91,01	95,72	86,92	58,70
TiO_2	0,48	0,41	0,19	0,24	0,34	0,76
Al_2O_3	3,37	2,63	3,30	0,55	2,17	17,04
Fe_2O_3	2,93	3,42	1,67	0,81	4,03	14,45
CaO	0,77	0,46	0,26	0,25	0,99	1,23
MgO	0,93	0,70	0,59	0,60	1,21	0,72
K_2O	0,15	0,23	0,76	0,70	1,29	1,53
Na_2O	0,15	0,14	0,13	0,22	0,13	0,21
P_2O_5	0,03	0,03	Sp.	—	Sp.	0,07
SO_3	0,02	—	0,20	0,05	0,22	—
Hydr. H_2O	1,96	1,23	1,88	0,85	2,70	5,28
Summe	99,99	100,00	99,99	99,99	100,00	99,99

Wahrscheinlich ist dies in der Art erfolgt, daß zunächst der letztere Vorgang stattgefunden hat und das Eisen nachträglich hinzugereten und zur Abscheidung gelangt ist. Probe 5 stellt insofern ein Konzentrationsprodukt der Aufbereitung der quarzitischen und sandsteinartigen Ausgangssubstanz dar. Probe 3, die sich besonders durch Anreicherung des Eisens auszeichnet, ist das Zersetzungspunkt der schieferigen Einschaltungen dieser Gesteine, und wie die unmittelbare Beobachtung in der Natur erkennen läßt, sind es ja gerade die tonigschieferigen Einlagen, die die Leitbahnen für die Wanderung und Zufuhr des Eisens abgeben. Ihre Beschaffenheit als Abkömmlinge eines Tonschiefers oder tonschieferigen Gebildes geht ohne weiteres aus dem Vergleich der Analysen solcher Gesteinssubstanzen mit der Zusammensetzung unserer von Karbonat befreiten Substanz hervor.

Die leichte Löslichkeit des Eisens und des Kalks in den Proben 1, 2 und 3 geht aus den Befunden der nachstehend mitgeteilten Salzsäureauszüge hervor und weist abermals darauf hin, daß es Kalk und Eisen waren, die in beträchtlicher Menge herbeigeführt wurden.

	1 %	2 %	3 %
SiO_2 HCl-lösl.	0,13	0,19	0,21
SiO_2 karb.-lösl.	(0,27)	(0,21)	(0,48)
TiO_2	—	—	Sp.
Al_2O_3	0,52	0,42	0,23
Fe_2O_3	1,86	1,88	9,40
CaO	4,31	3,89	9,73
MgO	0,05	0,08	0,05
K_2O	0,06	0,09	0,16
Na_2O	0,02	0,01	0,01
P_2O_5	0,03	0,03	0,06
SO_3	0,02	—	—
CO_2	(3,37)	(2,97)	(7,54)
org. Subst.	(0,15)	(0,14)	(0,21)
Glühverlust	4,40	4,44	12,96
Feuchtigkeit	(0,29)	(1,27)	(1,62)
unlös. Rückst.	88,77	89,15	67,36
Summe:	100,17	100,18	100,17

Schon in der Arbeit über die Verwitterung des Taunusquarzits¹⁾ ist solcher Sande gedacht worden, die als unmittelbare Verwitterungsprodukte des Taunusquarzits und Taunusschiefers wohl nicht in Frage kommen, sondern als sekundäre Gebilde einer weiteren Umlagerung anzusehen sind. Derartige Produkte trifft man an vielen Orten unseres Gebietes an und werden sie z. T. als zur Tertiärzeit zur Entstehung ge-

¹⁾ Vgl. R. Melville, I. c. S. 510. Chemie der Erde 11 (1938).

langte Bildungen kartiert. Wir sind ihnen nicht nur in der Umgebung des Taunus bzw. Niederwaldes begegnet, sondern haben sie mehr oder weniger auch anderwärts beobachtet, aber im Gebiet der näheren Umgebung des Niederwaldes bzw. des eigentlichen Rheingaues besonders festgestellt und verfolgt.

So stehen u. a. in einer Sandgrube links an der Straße von Johannisberg nach Winkel, und zwar an deren nördlichster Stelle, Sande an, die von der Preuß. geolog. Spezialkarte als oligozäne Meeressande bezeichnet werden, während es sich an der Oberfläche um ältere Taunusschotter handelt. Es treten hier weiße, gelbe, braune und rote Sande bis Kiese in regelloser Lagerung auf. Von diesen Bildungen wurden die rot und gelb gefärbten Sande zur Untersuchung entnommen.

Probe 7 gibt sich als ein sandiger Grand von rostrot überzogenen und verkitteten weißen Quarzkieseln zu erkennen, die gewissermaßen ein kleinkörniges, aber leicht zerbrechliches Konglomerat darstellen. Der Hauptanteil des Mineralbestandes wird durch abgerollte und gerundete Quarzkiesel in einer Größe von etwa $\frac{1}{4}$ —1 cm Durchmesser gestellt. Gelegentlich sind auch einige, wenige quarzitische Sandsteinbruchstückchen vorhanden, die jedoch nicht abgerollt, wohl aber gleichfalls rot überzogen sind.

Probe 8. Sie gleicht der ersteren, weicht aber durch ihre gelbe Färbung von dieser ab. Auch die in ihr vorhandenen Quarzkiesel sind von derselben Art, nur gelblich überzogen. Im gewaschenen Zustande erweisen sie sich nicht rötlich wie die der Probe 7, sondern gelblich angegriffen.

Die chemische Untersuchung dieser beiden Proben erstreckte sich naturgemäß nur auf die Zusammensetzung des Bindemittels bzw. auf die den Quarzanteilen ihre Färbung verleihende Substanz, die durch hinzutretende Eisenlösungen verursacht worden ist. Es wurde daher das Sandmaterial im ursprünglichen, ungesiebten Zustande mechanisch zerkleinert und mit Salzsäure in üblicher Weise behandelt und sodann der darin unlösliche Rückstand der chemischen Bauschanalyse unterzogen und schließlich aus den analytischen Befunden beider Maßnahmen die Gesamtzusammensetzung berechnet.

(Siehe nächste Seite)

Diese Befunde lassen erkennen, daß außer der Quarzsubstanz sowie einer geringen Menge an Fe_2O_3 und Wasser eigentlich nur noch etwas Verunreinigungen vorhanden und beide Sande nahezu gleich aufgebaut sind. Dasselbe gilt auch hinsichtlich der Bindemittelsubstanz, von der als sehr wahrscheinlich anzunehmen ist, daß sie erst später in Gestalt einer Lösung zu dem oligozänen Sand hinzugetreten ist und bei ihrer Ausscheidung die Sande verbacken hat. Daß diese Lösung

Probe 7.

	HCl-Auszug %		unlös. Rückstand %	Gesamt-analyse %
SiO ₂ HCl-lösl. . . .	0,11	SiO ₂	97,55	95,23
SiO ₂ karb.-lösl. . . .	0,35	TiO ₂	0,12	0,12
TiO ₂	Sp.			
Al ₂ O ₃ HCl-lösl. . . .	0,21	Al ₂ O ₃	0,49	0,71
Al ₂ O ₃ karb.-lösl. . . .	0,02	Fe ₂ O ₃	0,60	1,60
Fe ₂ O ₃	1,02	CaO	Sp.	0,03
CaO	0,03	MgO	0,69	0,68
MgO	0,01	K ₂ O	0,33	0,36
K ₂ O	0,04	Na ₂ O	0,25	0,24
Na ₂ O	Sp.	P ₂ O ₅	—	0,02
P ₂ O ₅	0,02	SO ₃	—	0,01
SO ₃	0,01	Hydr. H ₂ O	0,16	0,77
Hydr. H ₂ O	0,62	H ₂ O— unlösl. . . .	—	0,15
H ₂ O— unlösl. . . .	0,15	Rückstand	—	—
Rückstand	97,29			
Summe	99,88		100,19	99,92

Probe 8.

	HCl-Auszug %		unlös. Rückstand %	Gesamt-analyse %
SiO ₂ HCl-lösl. . . .	0,11	SiO ₂	97,71	94,57
SiO ₂ karb.-lösl. . . .	0,52	TiO ₂	0,08	0,08
TiO ₂	Sp.			
Al ₂ O ₃ HCl-lösl. . . .	0,71	Al ₂ O ₃	0,47	1,18
Al ₂ O ₃ karb.-lösl. . . .	0,02	Fe ₂ O ₃	0,43	1,67
Fe ₂ O ₃	1,26	CaO	—	0,03
CaO	0,03	MgO	0,76	0,76
MgO	0,03	K ₂ O	0,27	0,27
K ₂ O	0,04	Na ₂ O	0,27	0,26
Na ₂ O	Sp.	P ₂ O ₅	—	0,04
P ₂ O ₅	0,04	SO ₃	—	Sp.
SO ₃	Sp.	Hydr. H ₂ O	0,16	0,87
Hydr. H ₂ O	0,72	H ₂ O— unlösl. . . .	—	0,21
H ₂ O— unlösl. . . .	0,21	Rückstand	—	—
Rückstand	96,27		100,12	99,94
Summe	99,96			

zur Hauptsache, wenn nicht sogar fast gänzlich, aus einem Eisensalz bestanden hat, lässt sich aus nachfolgend angegebener Zusammensetzung des nach künstlicher mechanischer Zertrümmerung der ursprünglichen Sandsubstanz der Probe 7 erhaltenen Anteils unter

0,2 mm, der 17,08 % der Gesamtprobe ausmacht, entnehmen und weist zugleich auf den sehr geringen Verteilungsgrad des Bindemittels hin, da die Zertrümmerung des Sandes in seinen Anteilen unter 0,2 mm Korngröße noch sehr beträchtliche Mengen der Quarzkieselsäure und viel zu hohe Mengen der übrigen im Sand vorhandenen Bestandteile wahrnehmen läßt, denn es sind davon in diesem Anteil von 17,08 % noch zugegen:

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	SO_3	Glühverl.	Summe
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
14,69	0,09	0,63	0,78	0,09	0,11	0,16	0,09	0,01	0,36	17,08

d. h. umgerechnet auf prozentische Zusammensetzung

%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
85,79	0,50	3,69	4,53	0,34	0,63	0,92	0,50	0,05	2,57	99,72

Desgleichen ist, insbesondere dem Salzsäureauszug, zu entnehmen, daß der gelbbraune Sand auf dem roten Sand durch Hydratation, d. h. Überführung von Fe_2O_3 in $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ hervorgegangen ist, was besagen dürfte, daß die ursprüngliche Rotfärbung des Sandes als die Folge der hinzugeführten Eisenoxyd enthaltenden Lösungen anzusehen ist.

Ein weiterer rostrot gefärbter, fast sandsteinartig verfestigter Sand aus dem Geisenheimer Stadtwald, der nach der preuß. Geolog. Spezialkarte gleichfalls dem Oligozän angehört, jedoch von etwas toniger Beschaffenheit ist, ergab nachstehend wiedergegebene Zusammensetzung. Hierbei ist zu bemerken, daß sich sein Anteil unter 2 mm Korngröße fein bis mittelfein sandig erweist und derjenige über 2 mm

Gesamtanalyse

HCl-Auszug

		Wasser- u. humusfrei berechnet		%
SiO_2	%	%	SiO_2 HCl-lösl.	0,13
85,40	86,18		SiO_2 karb.-lösl.	(0,70)
TiO_2	0,36	0,36	TiO_2	Sp.
6,19	6,25		Al_2O_3	1,32
Fe_2O_3	3,43	3,46	Fe_2O_3	3,05
0,19	0,19		CaO	0,12
MgO	0,40	0,40	MgO	0,05
0,24	0,24		K_2O	0,07
Na_2O	0,24	0,24	Na_2O	0,02
0,03	0,03		P_2O_5	0,03
0,20	0,20		CO_2	0,20
0,07	—		organ. Substanz	0,07
2,42	2,44		Hydr. H_2O	2,35
0,91	—		Feuchtigkeit	2,00
Summe	100,08	99,99	unlös. Rückstand . . .	90,53
			Summe:	99,94

zumeist aus kleinen, kantigen, weißen Milchquarzen, die mit roten Eisenausscheidungen überzogen sind, zu denen auch, allerdings seltener, rot gefärbte Sandsteinbruchstücke hinzutreten, besteht. Alle Anteile über 2 mm erreichen höchstens eine Größe von 1 cm. Analysiert wurde nur der Anteil unter 2 mm.

Die fast alleinige Anteilnahme des Eisens an der Zusammensetzung der Bindemittelsubstanz wird auch hier durch die Analyse (Salzsäureauszug) erhärtet, vermutlich sind daran allerdings auch etwas CaCO_3 und Ton beteiligt.

Auf der „Geisenheimer Heide“ sind ältere Taunusschotter und sandige Schotter des Rheingaues (d 1 t) als anstehend kartiert. In einer Kiesschottergrube dortselbst fanden sich zumeist große, aber wenig abgerollte, stark „ferrettisierte“ Quarzite, und zwar stellte sich das Schichtenprofil etwa folgendermaßen:

- 1 Humose Schicht von etwa 10 cm Stärke, darunter
- 2 gebleichte Schicht, 15—20 cm mächtig,
- 3 rote Sande.

1 Stellt einen humosen, graubraun gefärbten, sandigen Boden dar, in demselben sind eckige Steinchen bis zu 3 cm Größe, bestehend aus weißem Milchquarz und glimmerigem, rötlich gefärbtem, quarzitischem Sandstein oder Quarzit enthalten.

2 Die gebleichte Schicht wird von einem feinen, hellgelblichrot-bräunlichen Sand gebildet, der die nämlichen Steinchen der humosen Schicht führt.

3 Die roten Sande sind in ihrem Anteil unter 2 mm rostrot gefärbt und mit Steinchen und Gesteinsbruchstücken bis zu 3 cm Größe durchsetzt, die alle mehr oder weniger eckig und kantig ausgebildet sind, wenn nicht auch z. T. etwas abgeschliffen, d. h. oberflächlich angerundet erscheinen. Auch ist das Sandmaterial durch Ausscheidung von Eisenoxyd zu einem rostrot gefärbten, mürben Sandstein verbacken. Die Gesteinsbruchstücke setzten sich auch hier aus Milchquarzen und Quarziten zusammen, die mit Eisenausscheidungen rötlich durchsetzt und überzogen sind. Desgleichen treten tonige, stark zersetzte Gesteinsbestandteile von heller bis weißer Färbung auf, die allerdings ihrer näheren Natur nach makroskopisch nicht zu identifizieren sind.

Nach ihrer äußeren Beschaffenheit zu urteilen, kommt für alle drei Proben eine Umlagerung aus fließendem oder stark bewegtem Wasser wohl kaum in Frage, sondern es handelt sich um terrestre, wenig transportierte Gebilde, die ihre rote Farbe gleichfalls Eisenlösungen zu verdanken haben.

Alle drei Proben wurden in ihrem Anteil unter 2 mm Korngröße untersucht.

Gesamtanalysen

	I %	2 %	3 %	Wasser- und humusfrei berechnet		
				I %	2 %	3 %
SiO ₂	84,56	84,53	84,75	86,98	85,38	85,39
TiO ₂	0,55	0,56	0,32	0,57	0,57	0,32
Al ₂ O ₃	2,80	7,07	6,27	2,88	7,14	6,32
Fe ₂ O ₃	3,58	2,83	3,91	3,68	2,86	3,94
CaO	0,79	0,30	0,20	0,81	0,30	0,20
MgO	0,45	0,17	0,45	0,46	0,17	0,45
K ₂ O	1,05	0,98	0,50	1,08	0,99	0,50
Na ₂ O	0,56	0,39	0,20	0,85	0,39	0,20
P ₂ O ₅	0,05	0,04	0,04	0,05	0,04	0,04
SO ₃	0,01	0,02	—	0,01	0,02	—
CO ₂	0,27	0,23	0,16	0,28	0,23	0,16
organ. Subst. . . .	1,94	0,46	0,16	—	—	—
Hydr. H ₂ O	2,55	1,88	2,45	2,62	1,90	2,47
Feuchtigkeit	0,87	0,58	0,70	—	—	—
Summe	100,03	100,04	100,11	100,00	99,99	99,99

Salzsäureauszüge.

	I %	2 %	3 %		I %	2 %	3 %
SiO ₂ HCl-lösl.	0,13	0,13	0,14	Na ₂ O	0,02	0,03	0,02
SiO ₂ karb.-lösl.	(0,63)	(0,52)	(0,72)	P ₂ O ₅	0,05	0,04	0,04
TiO ₂	0,03	0,03	0,01	SO ₃	0,01	0,02	—
Al ₂ O ₃	0,57	0,64	1,18	Hydr. H ₂ O . .	2,38	1,66	2,49
Fe ₂ O ₃	2,50	2,33	3,38	CO ₂	0,27	0,23	0,16
CaO	0,27	0,27	0,16	organ. Subst. . . .	1,94	0,46	0,16
MgO	0,05	0,08	0,02	Feuchtigkeit	0,98	0,66	1,16
K ₂ O	0,07	0,08	0,08	unlös. Rückstand	90,77	93,29	90,91
				Summe	100,04	99,95	99,91

Wie die chemischen Untersuchungen dartun, handelt es sich in den Proben 2 und 3 offenbar um die gleiche Bildung wie in der Probe vom Geisenheimer Stadtwald.

In einer kleinen Oligozänenklave (bo γ der preuß. om¹ δ der hessischen Karte) westlich der Straße von Rüdesheim nach Preßberg unweit der Stelle, wo die vom Nationaldenkmal kommende Straße

scharf nach Osten in die eben genannte Hauptstraße einbiegt, stehen Tone, Sande und Konglomeratbildung in einem Aufschluß an. Unter einer humosen, etwa 9 cm starken, sandigen Schicht (1) lagert eine ca. 3 cm mächtige, gebleichte Schotterlage (2) und darunter eine gelbbraune Zone (3a), in der sich zu Konglomeraten verkittete Schotter (3b) befinden. Mit der Tiefe zunehmend werden die Farbtöne immer stärker rot und die Gebilde toniger (4). Die zu unterst liegende Schicht wechseltlagert mit bunten, gelb, braun bis grau gefärbten Tonen (5).

Im einzelnen sind die Schichten von folgender Beschaffenheit:

1 Der humose graue Sand enthält größere Bruchstücke von weißem Milchquarz, der manchmal mit von Eisenoxydausscheidungen angefüllten Adern durchzogen ist. Auch rötlich gefärbte Konglomeratbruchstücke in der Art derjenigen der Probe 3a, aber von kleinerem Korn, sind vorhanden. Alle Bruchstücke sind eckig und kantig oder doch nur sehr wenig gerundet. Ihre Größe beträgt bis zu 1½ cm.

2 Die Quarzschorter von einer Größe bis zu 4 cm sind mehr oder weniger gerundet und durch Ausscheidungen von Eisenoydhydrat etwas gelb verfärbt. Der Anteil der Schotterbildung unter 2 mm Korngröße ist ein sandiges, bräunlichgelbes Material.

3a Quarzschorter von gleicher Art wie Probe 2, jedoch vielleicht etwas weniger gerundet. Die Feinerde unter 2 mm setzt sich aus einem lehmigen Sand von braungelber Farbe zusammen.

3b Die Konglomerate bestehen aus Milchquarzen, die durch eine sehr harte eisenschüssige Masse von zumeist dunkelrotbrauner oder auch stellenweise gelber Farbe verfestigt sind. Die Quarze liegen gewissermaßen in einer völlig vererzten Bindesubstanz und sind noch weniger denn die der Probe 3a gerundet.

4 Die in dieser Probe vorhandenen Quarze sind nicht mehr von der Größe der früheren, sondern höchstens nur noch von einem Durchmesser von 1 cm, desgleichen sind sie nicht gerundet bzw. abgerollt, sondern eckig und kantig ausgebildet und sämtlich mit ausgeschiedenem roten Eisenoyd oder roter bis fuchsroter lehmiger Erde überzogen, die den Anteil der Probe unter 2 mm ausmacht.

5 Gelb gefärbte, sandig-tonige in grobe Krümel bis zu 1½ cm zerbrechliche, tonige Masse, in der kleine Milchquarze von mehr oder weniger eckiger Gestalt eingelagert sind.

Von allen Proben wurde nur das unter 2 mm Korngröße liegende Material zur Analyse herangezogen, jedoch von der Untersuchung der Probe 3b wurde aus naheliegenden Gründen Abstand genommen.

Gesamtanalysen.

α	I %	2 %	3a %	4 %	5 %
SiO ₂	80,29	86,22	64,71	67,81	75,84
TiO ₂	0,63	0,41	0,46	0,51	0,77
Al ₂ O ₃	4,56	1,70	10,95	10,49	8,99
Fe ₂ O ₃	3,86	4,49	9,75	6,80	4,26
Mn ₃ O ₄	—	—	—	—	Sp.
CaO	1,08	0,91	0,76	1,21	0,84
MgO	0,56	0,82	1,09	1,25	0,57
K ₂ O	1,23	0,65	0,79	0,66	1,05
Na ₂ O	0,58	0,91	0,69	0,66	0,57
P ₂ O ₅	0,22	0,09	0,16	0,11	0,03
SO ₃	Sp.	0,28	0,26	0,32	Sp.
CO ₂	0,13	0,15	0,23	0,15	0,13
organ. Subst. . . .	2,45	0,48	0,71	0,59	0,17
Hydr. H ₂ O	3,17	2,00	5,53	4,59	4,22
Feuchtigkeit	1,19	0,80	3,76	4,65	2,57
Summe	99,95	99,91	99,85	99,80	100,01

Wasser- und humusfrei berechnet.

	I %	2 %	3a %	4 %	5 %
SiO ₂	83,37	87,42	67,84	71,71	77,97
TiO ₂	0,65	0,42	0,48	0,54	0,79
Al ₂ O ₃	4,73	1,72	11,48	11,09	9,24
Fe ₂ O ₃	4,01	4,55	10,22	7,19	4,38
Mn ₃ O ₄	—	—	—	—	Sp.
CaO	1,12	0,92	0,80	1,28	0,86
MgO	0,58	0,83	1,14	1,32	0,59
K ₂ O	1,28	0,66	0,83	0,70	1,08
Na ₂ O	0,60	0,92	0,72	0,70	0,59
P ₂ O ₅	0,23	0,09	0,17	0,12	0,03
SO ₃	Sp.	0,28	0,27	0,34	Sp.
CO ₂	0,13	0,15	0,24	0,16	0,13
Hydr. H ₂ O	3,29	2,03	5,80	4,85	4,34
Summe	99,99	99,99	99,99	100,00	100,00

Salzsäureauszüge.

	1 %	2 %	3a %	4 %	5 %
SiO ₂ HCl-lösl. .	0,12	0,13	0,14	0,15	0,16
SiO ₂ karb.-lösl. .	(0,72)	(1,04)	(1,12)	(1,21)	(0,76)
TiO ₂	—	0,02	0,02	0,01	0,01
Al ₂ O ₃	2,42	1,26	4,19	4,20	3,04
Fe ₂ O ₃	1,19	2,91	7,24	5,17	3,01
CaO	0,24	0,19	0,25	0,24	0,22
MgO	0,21	0,04	0,08	0,17	0,15
K ₂ O	0,19	0,68	0,13	0,14	0,13
Na ₂ O	—	0,02	0,03	0,03	0,02
P ₂ O ₅	0,22	0,09	0,16	0,11	0,03
SO ₃	Sp.	0,28	0,26	0,32	Sp.
CO ₂	0,13	0,15	0,23	0,15	0,13
org. Subst.	2,45	0,48	0,71	0,59	0,17
Hydr. H ₂ O	2,28	1,84	5,15	4,00	3,49
Feuchtigkeit . . .	1,90	1,27	4,79	5,92	2,88
unlös. Rückst. . .	88,67	91,49	76,91	79,29	86,53
Summe	100,02	100,25	100,29	100,49	99,97

Wie auch aus diesen Analysen hervorgeht, handelt es sich in allen Fällen um Bildungen, die durch eisenhaltige Lösungen eine Verfärbung und Verkittung erfahren haben, die z. T., wie in Probe 3a und 4, ein beträchtliches Ausmaß erreicht und, wie der Augenschein lehrt, auch in Probe 3b, dem nicht untersuchten Konglomerat, ganz besonders hervortritt. Da aus der Gestalt und Form der Quarze wohl der Schluß gezogen werden darf, daß nicht allzu große Wassermassen bei ihrer Aufbereitung und Ablagerung sowie ihrem Transport tätig gewesen sind, so kann die Zufuhr des Eisens nur in Gestalt von Lösungen geschehen sein, und die Verkittung bzw. der Angriff der Quarze durch dieselben ist sekundär erworben worden.

Etwa 300 m nordwestlich des schon besprochenen Aufschlusses „Dachsbau“ stehen gleichfalls oligozäne Meeressande (bo γ) an. Unter gelbem Sand finden sich Konglomerate oder besser gesagt Breccien mit sehr reichlichem Bindemittel von dunkelbrauner Farbe und sehr harter Beschaffenheit. Es sind vererzte Sandsteine oder Quarzite von z. T. kleinkörnig-breccienartiger Ausbildung. Zum Zweck der chemischen Untersuchung wurde das gesamte Material zerschlagen und zerkleinert und in diesem Zustande mit einer starken, d. h. 20%igen, heißen Salzsäure behandelt, um die Bindemittelsubstanz kennen zu lernen, sodann wurde auch der unlösliche Rückstand der Bausch-

analyse unterworfen. Wie die nachstehenden Analysenbefunde deutlich erkennen lassen, besteht die Bindemittelsubstanz fast ausschließlich aus Eisenoxydhydrat, dagegen der übrige Anteil aus Kieselsäure, dem etwas Eisenoxyd beigemengt ist. Es entspricht dieses durchaus dem Aussehen der breccienartigen Bildung, insofern als in einer vererzten, braunen, dichten Grundmasse einzelne von der Vererzung angegriffene Quarzsplitter eingebettet liegen.

Salz-säure-Auszug	Bauschanalyse des in HCl unlöslichen Rückstandes			Gesamt-zusammensetzung des Gesteins	
	%	%	in Umrechnung auf die Zu-sammen-setzung des Gesteins	%	wasserfrei berechnet
			%		%
SiO ₂	0,25	97,18	54,08	54,33	54,42
TiO ₂	0,06	0,32	0,18	0,24	0,24
Al ₂ O ₃	3,21	0,30	0,17	3,38	3,39
Fe ₂ O ₃	33,27	0,77	0,43	33,70	33,76
Mn ₃ O ₄	0,02	Sp.	Sp.	0,02	0,02
CaO	0,08	0,35	0,19	0,27	0,27
MgO	0,04	0,41	0,23	0,27	0,27
K ₂ O	0,15	0,50	0,28	0,43	0,43
Na ₂ O	0,06	0,47	0,26	0,32	0,32
P ₂ O ₅	0,93	—	—	0,93	0,93
SO ₃	0,03	—	—	0,03	0,03
Hydr. H ₂ O .	5,91	—	—	5,91	5,92
Feuchtigkeit .	0,63	—	—	0,63	—
unlös. Rückst.	55,65	—	—	—	—
Summe	100,29	100,30	55,82	100,46	100,00

Weitere, z. T. noch erheblichere Eisenkonzentrationen, wie sie schon in der früheren Mitteilung des einen von uns¹⁾ bei der Befprechung des Aufschlusses an der Rossel im Niederwald zur Wiedergabe gelangt sind, trifft man bekanntermaßen vielfach im vorliegenden Gebiet des südwestlichen Taunus an. Es sei daher noch auf ein Vorkommen oberhalb des Gaulskopfes in der Nähe von Aulhausen, das von uns untersucht wurde, aufmerksam gemacht. Auch dieses Vorkommnis liegt im oligozänen Meeressand (bo γ) und gleicht in seiner Beschaffenheit durchaus dem an der Rossel. Es wurden hier der

¹⁾ Vgl. R. Melville, l. c., S. 520.

oligozäne Meeressand und die Eisenkonzentrationsprodukte untersucht, und zwar sowohl ihrer Gesamtzusammensetzung als auch ihrem salzsäurelöslichen Anteil nach.

Probe 1 heller gelbbrauner Sand mit reichlichen Gesteinsteilchen; diese bestehen entweder aus Quarzit oder Milchquarz und sind z. T. stark vererzt und abgerundet. Ihrem oberflächlichen Glanz nach, dürfte es sich dabei, wenigstens teilweise, um Deflationserscheinungen handeln, oder es sind vererzte, rot bis rotbraun und auch gelb gefärbte, glimmerige Sandsteine vorhanden. Die einzelnen Gesteinsbruchstücke haben etwa eine bis zu 4—5 cm Größe, doch sind die meisten derselben nicht sehr stark gerundet oder abgerollt, was nicht gerade sehr für ihre Natur als Meeressande spricht.

Probe 2 dunkelrostrot, auch dunkelkarminrot und hellrot gefärbte, konkretionäre Bildungen, die z. T. an ihrer Oberfläche einen matten Glanz (Deflation) aufweisen. Ihrer Form nach sind es zumeist knollenartige, erdige, dichte, teilweise auch konkretionäre Gebilde, deren Größe u. U. sehr erheblich sein kann. Die Anteile unter 2 mm Korngröße stellen sich als eine dunkelrot gefärbte, lehmig-sandige Substanz oder Erde dar.

Gesamtanalysen.

	I %	2 %	Wasser- und humusfrei berechnet	
			I %	2 %
SiO ₂	83,79	44,71	85,48	45,92
TiO ₂	0,53	0,55	0,54	0,56
Al ₂ O ₃	2,97	6,82	3,03	7,00
Fe ₂ O ₃	4,49	36,82	4,58	37,82
CaO	0,74	0,43	0,75	0,44
MgO	0,85	0,18	0,87	0,18
K ₂ O	0,97	0,47	0,99	0,48
Na ₂ O.	1,01	0,31	1,03	0,32
P ₂ O ₅	0,15	0,12	0,15	0,12
SO ₃	0,28	—	0,29	—
CO ₂	0,29	0,25	0,30	0,26
organ. Subst. .	0,83	1,47	—	—
Hydr. H ₂ O . .	1,95	6,70	1,99	6,88
Feuchtigkeit. .	1,04	1,43	—	—
Summe	99,89	100,26	100,00	99,98

Salzsäureauszüge.

Probe 1.

SiO_2	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	SO_3	H_2O
HCl- karb.-	lösL.	lösL.									
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
0,14	(1,08)	0,01	1,17	2,89	0,13	0,17	0,17	0,03	0,15	0,01	(1,18)
Glühverlust	unlösL.	Rückstand	Summe								
%	%	%									
4,41		90,70	99,98								

Probe 2.

%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
0,19	(0,31)	0,02	2,63	19,89	0,02	0,01	0,06	0,03	0,12	—	(3,18)
			%		%		%				
13,15				63,91			100,03				

Ein Vergleich der chemischen Zusammensetzung und auch Beschaffenheit der Probe 1 mit den übrigen Bildungen gleicher Art, d. h. der oligozänen Meeressande, lässt durchaus auf gleiche Natur schließen, und auch Probe 2 stellt sich in besagter Beziehung dem analogen Vorkommen an der Rossel unmittelbar an die Seite, wenngleich auch im Tonerdegehalt ein beträchtlicher Unterschied vorhanden ist.

Auch bei Rümmelsheim in Rheinhessen unweit der besprochenen Hunsrücksschieferprofile treten in einer großen Kiesgrube, die als Brandungsschutthalde des Mitteloligozänmeeres angesehen wird¹⁾ und dem unteren Taunusquarzit auflagert, nördlich des Ortes auf dem Käsekopf zumeist gelbe Kiese und Schotter, z. T. zu Konglomeraten verfestigt oder auch geschichtet, auf. Sie zeigen besonders in den oberen Lagen eine rötliche Verfärbung. Von diesen letzteren Schottern wurde eine Probe unmittelbar unter der rezenten Ackerkrume zur Untersuchung entnommen. Des näheren besteht sie aus Grand, der sich aus kleineren Bruchstücken von zersetzen phyllitischen Ton-schiefern und Quarziten, zur Hauptsache aber aus äußerlich rot angefärbten Milchquarzkiesen zusammensetzt. Dieselben sind aber nicht eigentlich gerundet und dürften daher keinen längeren Wasserdurchgangstransport durchgemacht haben. Die Größe der zumeist länglich ausgebildeten Quarze beträgt bis zu 6 cm in der Länge und 3 cm in der Breite bzw. Dicke, doch gehen ihre Dimensionen bis etwa 2 mm herunter. Alle Grandanteile sind mit roten Eisenausscheidungen überzogen.

Analysiert wurde von dieser Probe (17) nur der unter 0,2 mm Korngröße liegende Anteil. Er machte 8,46% der Gesamtprobe aus.

¹⁾ Vgl. W. Wagner, Erläuterungen z. Bl. Bingen-Rüdesheim, S. 40.

Gesamtanalyse.

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_3O_4	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	SO_3	H_2O^+	H_2O
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
74,62	0,50	10,31	4,54	Sp.	0,75	0,77	0,97	0,28	0,16	0,10	2,23	5,00
											Summe	100,23%

Desgleichen wasserfrei berechnet.

%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
76,14	0,51	10,52	4,63	Sp.	0,78	0,79	0,99	0,28	0,16	0,10	—	5,10
											Summe	100,00%

Man erkennt, daß auch hier das zwar etwas tonigere Material zur Hauptsache durch rotes Eisenoxyd, das gleichfalls seine Ausscheidung aus eisenhaltigen Lösungen erfahren hat, überzogen oder verkittet wird. Es sei hierzu bemerkt, ohne jedoch späteren Ausführungen vorgreifen zu wollen, daß W. Wenz¹⁾ die Ansicht von der Verwitterung der aquitanen Hydrobienschichten im Gebiet Rheinhessens wie auch an der Hohen Straße nordwestlich von Frankfurt a. M. vertreten hat, nach welcher es zu einer Anreicherung von Eisen geführt haben und dadurch die darunter liegenden Sande und Schotter infiltriert worden sein sollen. „Bei Vilbel sind“, so äußert er sich wörtlich, „die Eisensalze sogar z. T. noch tiefer hinabgedrungen, da die Kalkmergeldecke der Cerithienschichten sehr dünn war und die darunter liegenden fluviatilen Sande und Schotter leicht durchlässig waren, wurden auch diese infiltriert, und das Eisen kam in einzelnen Lagen zur Abscheidung, wodurch die Sande braun, rot und gelb gebändert erscheinen und die Gerölle z. T. konglomeratisch verkittet sind. Die kieselige Bindung der obersten Lagen dagegen dürfte wohl jüngerer Entstehung sein.“

Da die Vallendarer Schichten gleichfalls Sande und Quarzschorter darstellen, die zumeist dem Oligozän zugerechnet werden und somit dem Alter nach z. T. den besprochenen Sanden und Schottern entsprechen, wenngleich sie auch neuerdings von W. Klüpfel²⁾ für jüngere Bildungen angesprochen werden und dieser Forscher überhaupt „eine Revision des bisher üblichen Begriffes ‚Vallendarschotter‘ für notwendig hält³⁾, worauf augenblicklich aber nicht eingegangen werden soll, so wurde die Vallendarer Sande ebenfalls von uns untersucht, zumal von J. Ahlburg hervorgehoben worden ist: „Die mittel- bis oberoligozänen Fluviatilbildungen, die Vallendarer Schichten, ent-

¹⁾ W. Wenz, Tertiäre Verwitterungsringe im Mainzer Becken. Z. d. Deutsch. Geol. Ges. 76 (1924). Monatsber. Nr. 8—10, S. 218.

²⁾ W. Klüpfel, Über die natürliche Gliederung des hessischen Tertiärs. Geol. Rundschau 19, Berlin 1928, S. 269 u. 270.

³⁾ W. Klüpfel, l. c., S. 267.

halten ausschließlich das aufgearbeitete Material der alttertiären Verwitterungskruste und sind selbst von der zweiten obermiozänen Verwitterungsperiode mit betroffen worden; die unterpliozänen, fluviatilen Bildungen enthalten dagegen neben dem überwiegenden Material, das aus der Aufarbeitung der Vallendarer Schichten stammt, auch, und zwar als besonders charakteristisches Leitmaterial, die Verwitterungsprodukte der zweiten Periode. Daß unter diesen auch zersetzer Basalt und gelegentlich Bauxitgerölle erscheinen, bedarf kaum besonderer Erwähnung¹⁾. Nach dem Genannten sind die Vallendarer Schichten primär völlig frei von Eisen und die Schotter rauh²⁾, denn er läßt sich hierüber wie folgt aus: „Unter dem Begriff der Vallendarer Stufe werden von Mordziol die durch ihre leuchtend weiße Farbe auffallenden Quarzschorter, Sande und tonigen Sande zusammengefaßt, die als eine zweifellos in der Hauptsache fluviatile Bildung der soeben geschilderten alttertiären Verwitterungsrinde des Gebirges auflagern und ihr Material ausschließlich der Zersetzungsrinde verdanken. Berücksichtigt man die Natur der alttertiären Verwitterungsrinde, so kann es nicht wundernehmen, daß die Quarzschorter und Sande ebenso wie die durch Umlagerung gebildeten Tone primär völlig eisenfrei sind und daß die Schotter und Sande dort, wo Tonbeimengungen fehlen, zu fast 100% aus reinem Quarz bestehen. Unter den Schottern überwiegt wieder, wenigstens dort, wo nicht etwa an alten Uferrändern viel Lokalgeröll eingeschwemmt ist, der aus der alttertiären Verwitterungsrinde des Devons ausgespülte und mehr oder weniger abgerollte Gangquarz, nur zum kleinsten Teile bestehen die normalen Quarzschorter aus anderen Kieselgesteinen, Kieselschiefer, Eisenkieseln, verkieselten Quarzgeröllen usw.; auch diese sind dann stets deutlich entfärbt und zeigen eine mehr oder weniger rauhe (ausgelaugte) Oberfläche“³⁾. Hinsichtlich einer Vereisenung dieser Gebilde äußert er sich nachstehend: „Daß sowohl die Verkieselung der Vallendarer Schichten wie die Durchtränkung mit Brauneisen erst nach ihrer Ablagerung vor sich gegangen sein kann, ergibt sich ohne weiteres aus der Tatsache, daß abgerollte Braunkohlenquarzite und Kieselkonglomerate nie in den Vallendarer Schichten beobachtet werden; sie finden sich erst, und zwar in großer Häufigkeit und stets abgerollt, mit einer ähnlichen schutzrinden-

¹⁾ J. Ahlburg, Über das Tertiär und das Diluvium im Flußgebiete der Lahn. Jahrb. Preuß. Geol. L.-A. f. d. Jahr 1915, Berlin 1916, S. 329 u. 330. Im Original z. T. Sperrdruck.

²⁾ Vgl. auch M. Galladé, Die Oberflächenformen des Rheintaunus und seines Abfalles zum Main und Rhein. Jb. d. Nassau. Ver. f. Naturkde. 78, 60 (1926).

³⁾ J. Ahlburg, l. c., S. 289. Im Original z. T. Sperrdruck.

artigen, glasierten Oberfläche wie die übrigen Leitgeschiebe in den unterpliozänen Kieseloolithschottern. Kaiser hat auf diesen wichtigen Unterschied zwischen Vallendarer Schichten und Kieseloolithschottern bereits hingewiesen¹⁾). Auch K. Hummel²⁾ spricht sich hierüber folgendermaßen aus: „In geringem Maße erfolgt die Erzausscheidung überall, wo die Lösungen mit unverwitterten Gesteinen zusammentreffen; darauf beruhen die Vererzungen an der Basis der Vallendarschotter und die Bildung von Krustenerzen auf Schiefern. Starke Erzausscheidung tritt ein, wenn die Verwitterungslösungen in den Bereich einer Kalkmasse kommen.“ Diese Hinweise mögen genügen, um die Natur und Beschaffenheit der Vallendarer Schichten zu charakterisieren. Ihre Bedeutung für die Frage der fossilen Verwitterungsringen werden wir erst späterhin zu würdigen haben³⁾.

Östlich von Montabaur trafen wir auf Aufschlüsse der Vallendarschichten. Über braunen, lehmigen Schottern lagert weißer Kies, der nach oben hin zunächst sandiger, dann toniger und gelb und schließlich gelb und rot gefleckt wird. Zur Untersuchung wurden entnommen:

Probe 1: weißer toniger Sand bzw. weißer, toniger, weicher Sandstein, den Eindruck einer stark zersetzen Substanz machend, z. T. in großen Bruchstücken vorliegend. Die einzelnen Stücke sind an der Oberfläche überzogen mit Auflagen von rötlich gefärbten Eisenausscheidungen.

Probe 2: gelb gefärbter, lehmiger Sand, feinerdig mit einzelnen kleinen Quarzkieseln (Milchquarz).

Probe 3: karminroter, lehmiger Sand.

Probe 4: noch intensiver rot gefärbter, lehmiger Sand.

¹⁾ Vgl. J. Ahlburg, I. c., S. 327. Im Original gesperrt gedruckt.

²⁾ K. Hummel, Über die Eisenmanganerze der Lindener Mark bei Gießen und des Lahngebietes im allgemeinen. Z. f. prakt. Gel. 32, 43 (1924), Halle/Saale.

³⁾ Auf weitere Literatur bezüglich der Vallendarer Schichten sei nachstehend hingewiesen. O. Burre, Das Oberoligozän und die Quarzitlagerstätten unmittelbar östlich des Siebengebirges. Arch. f. Lagerstättenforschg. H. 47, Berlin 1930. — G. Fliegel, Die tiefgründige chemische Verwitterung und sub-aerische Abtragung. Z. d. Dtsch. Geol. Ges., B. Monatsber. 65 (1913). — H. Harrassowitz, Verwitterung und Lagerstättbildung. Naturw. Monatsh. f. den biol.-chem.-geogr. u. geol. Unterricht, Jahrg. 1922, Bd. 4, H. 9—12. — W. Klüpfel, Der Westerwald, eine Einführung in seine Geologie und Morphologie. Sitzber. Ver. d. preuß. Rheinlande u. Westfalens 1928 (Bonn 1929). — L. H. Spuhler, Die „glasierten Blöcke“ der Rheinpfalz. Mitt. Arb. a. d. Geol.-Pal. Inst. d. Univ. Heidelberg, N. F. (seit 1915), Nr. 276 (1932).

Gesamtanalysen.

	1 %	2 %	3 %	4 %
SiO ₂	83,03	79,42	73,13	75,32
TiO ₂	0,72	0,80	0,91	0,73
Al ₂ O ₃	9,00	7,45	10,40	8,87
Fe ₂ O ₃	1,16	5,38	7,33	7,58
Mn ₃ O ₄	—	—	Sp.	Sp.
CaO	0,79	1,10	0,93	1,23
MgO	0,31	0,42	0,47	0,39
K ₂ O	1,68	1,50	2,06	1,51
Na ₂ O	0,09	0,18	0,15	0,13
P ₂ O ₅	0,08	0,13	0,16	0,13
SO ₃	0,01	0,02	0,02	0,02
Hydr. H ₂ O . . .	3,07	2,94	4,29	3,62
Feuchtigkeit. . .	0,50	0,71	0,36	0,55
Summe	100,44	100,05	100,21	100,08

Wasserfrei berechnet.

	1 %	2 %	3 %	4 %
SiO ₂	83,08	79,95	73,24	75,68
TiO ₂	0,72	0,81	0,91	0,73
Al ₂ O ₃	9,01	7,50	10,42	8,91
Fe ₂ O ₃	1,16	5,42	7,34	7,62
Mn ₃ O ₄	—	—	Sp.	Sp.
CaO	0,79	1,11	0,93	1,24
MgO	0,31	0,42	0,47	0,39
K ₂ O	1,68	1,51	2,06	1,52
Na ₂ O	0,09	0,18	0,15	0,13
P ₂ O ₅	0,08	0,13	0,16	0,13
SO ₃	0,01	0,02	0,02	0,02
Hydr. H ₂ O . . .	3,07	2,96	4,30	3,64
Summe	100,00	100,01	100,00	100,01

Salzsäureauszüge siehe S. 300

In den Proben 2 und 3 hat man es mit lehmigen, eisenschüssigen Sanden zu tun, deren Gehalt an Eisen leicht löslich ist und damit zeigt, daß dasselbe durch Lösungen hinzugetreten ist. Auch in Probe 4 liegen die Verhältnisse kaum anders, nur ist anzunehmen, daß das Eisen zum Unterschied in Probe 2 und 4 in Probe 3 als Oxydhydrat

Salzsäureauszüge.

	1 %	2 %	3 %	4 %
SiO_2 HCl-lösl.	0,16	0,21	0,17	0,18
SiO_2 karb.-lösl.	(0,47)	(0,47)		
TiO_2	Sp.	—	0,01	0,01
Al_2O_3	0,53	0,69	0,79	0,67
Fe_2O_3	0,21	4,66	6,19	6,62
Mn_3O_4	—	—	Sp.	Sp.
CaO	0,17	0,10	0,10	0,10
MgO	0,06	0,06	0,04	0,04
K_2O	0,08	0,07	0,02	0,08
Na_2O	0,02	0,02	0,02	0,02
P_2O_5	0,09	0,13	0,16	0,13
SO_3	0,01	0,02	0,02	0,02
H_2O	(0,79)	(0,77)	(1,07)	(1,05)
Glühverlust	3,42	3,55	4,56	4,16
unlös. Rückst.	95,49	90,77	88,14	88,25
Summe	100,24	100,28	100,22	100,28

enthalten ist, wie dieses auch schon der Augenschein lehrt. Im übrigen sind sich die drei lehmigen Sande in ihrer Zusammensetzung nahezu gleich. Probe 1, der weiße Sandstein, weicht mit Ausnahme seines Gehaltes an Fe_2O_3 kaum stark von den drei Sanden ab und scheint es daher, als wenn die Infiltration des Eisens hier nicht mehr hat erfolgen können, und zwar vielleicht infolge der homogenen, dichten Beschaffenheit desselben als eines koinzidierten feinkörnigen Sandsteins, was gleichfalls mit seiner äußeren Beschaffenheit übereinstimmt. Hiermit steht gleichfalls in Übereinstimmung die weit geringere Löslichkeit des Eisens in Salzsäure, aber auch die Tonerde erweist sich hier als etwas schwerer löslich, wenn dieses auch nicht erheblich ist. Alles spricht also dafür, daß das Eisen auch in diesen lehmigen Sanden erst später hinzugereten sein dürfte.

Im Vergleich zur Zusammensetzung der bisher von uns untersuchten Sande ist jedoch festzustellen, daß sich die vorliegenden Proben von diesen durch ihren höheren Gehalt an Tonerde auszeichnen. Da uns zur Untersuchung der vorliegenden Proben nur die Sande selbst zur Verfügung standen, die ein sehr feines Material darstellen, so war es uns leider nicht möglich festzustellen, ob die größeren Quarzanteile von rauher Beschaffenheit sind. Nur in Probe 2 waren ganz wenige kleine, abgerollte, aber oberflächlich stark koradierte Quarzkiesel vorhanden.

Wie schon mehrfach hervorgehoben, bedecken Sande, Kiesel, Lehme oder Tone tertiären Alters, die nicht unmittelbare Verwitterungsprodukte des Devons sind, wohl aber als mittelbare Abkömmlinge in Frage kommen, mehr oder weniger an vielen Orten die unterlagernden Schichten. Das gilt nicht nur für das Rheinische Schiefergebirge, sondern, wie wir später darzulegen haben, auch für das Schiefergebirge der Ostmark, wie überhaupt von den vorrezenten Gebilden und Verwitterungsprodukten anderer Gesteine und anderer Verbreitungsgebiete Deutschlands. Die bekannten, besonders von A. Leppla¹⁾ erwähnten, tiefgründigen Lehmbedeckungen im Hunsrück und die in die geologische Übersichtskarte des Deutschen Reiches 1:200000 auf Blatt Mainz und Koblenz eingezzeichneten Überlagerungsprodukte ähnlicher Art gehören im Gebiet des Rheinischen Schiefergebirges gleichfalls hierzu. Infolge ihrer weiten Verbreitung und weil wir ihnen noch oftmals in unseren Erörterungen und Untersuchungen begegnen werden, soll an dieser Stelle nochmals ihres generellen Vorkommens gedacht sein und nur auf einige der tonigen Gebilde, da zur Zeit die Analysen aller Bildungen dieser Art noch nicht vorliegen, hingewiesen sein. Ein vollständigeres Bild von ihrer Zusammensetzung, Beschaffenheit und genetischen Zugehörigkeit sowie geologischen Stellung, was vorläufig infolge des soeben hervorgehobenen Grundes noch des Zusammenhangs entbehren müßte, wird erst später zu erbringen sein.

So fanden sich an der Straße von Langendernbach-Gemünden nach Westerburg, also in der Nähe des Westerwaldes, angeschnitten in einem Hang vermischt mit verrutschten Basaltgerölle im Gehängeschutt, fuchsrot gefärbte, geflammte Tone in der üblichen, kennzeichnenden Ausbildung, die das Aufschlämungsprodukt tertiärer Verwitterungsrelikte darstellen. Diese Tone ähneln denen der Vallenardarer Stufe im Westerwald. Über deren Zusammenhang mit dem Basalt läßt sich jedoch nach der Art der Lagerung nichts Näheres aussagen.

Ihre chemische Untersuchung, die sich auf Gesamtanalyse und Salzsäureauszug erstreckte, gab nachstehend wiedergegebenes Resultat:

¹⁾ A. Leppla, Zur Geologie des linksrheinischen Schiefergebirges. Jb. d. preuß. Geol. L.-A. f. 1895, S. 87. — Vgl. dazu A. Leppla, Erläuterungen zu Blatt Sohren. — A. Leppla, Zur Stratigraphie und Tektonik der südlichen Rheinprovinz. Jb. d. preuß. Geol. L.-A. f. 1924, 45, Berlin 1925, S. 56. — A. Vierschilling, Die Eisen- und Manganerzlagerstätten im Hunsrück und Soonwald. Z. f. prakt. Geol. 18, 404 u. 405 (1910).

Gesamtanalyse.

Salzsäureauszug.

		wasserfrei berechnet		
	%	%		%
SiO ₂	68,78	69,17	SiO ₂ HCl-lösl. . .	0,22
TiO ₂	0,96	0,97	SiO ₂ karb.-lösl. .	(1,03)
Al ₂ O ₃	14,53	14,61	TiO ₂	0,02
Fe ₂ O ₃	6,92	6,96	Al ₂ O ₃	0,91
CaO	1,04	1,05	Fe ₂ O ₃	5,58
MgO	0,50	0,50	CaO	0,13
K ₂ O	0,92	0,93	MgO	0,09
Na ₂ O	0,13	0,13	K ₂ O	0,06
P ₂ O ₅	0,11	0,11	Na ₂ O	0,01
SO ₃	0,03	0,03	P ₂ O ₅	0,11
Hydr. H ₂ O . .	5,52	5,55	SO ₃	0,03
Feuchtigkeit. .	0,66	—	Glühverlust	6,60
Summe	100,10	100,01	H ₂ O—	(1,94)
			unlös. Rückst. .	86,45
			Summe	100,21

Bei Remsfeld in der Nähe von Homberg a. d. Efze an der Kreuzung der Straße Welferode–Remsfeld und der Eisenbahn von Homberg nach Malsfeld, und zwar in der nordwestlichen Ecke dieser Kreuzung, steht eine weit ausgedehnte Tongrube an. Nach der geologischen Karte (Blatt Homberg) zieht sich etwa über die Kreuzung in nordsüdlicher Richtung eine Verwerfung hin, an der östlich Muschelkalk, westlich Miozän (bm, Sande mit Quarziten; Sandsteine, Tone und Braunkohlenbildung) anstehen. Darüber ist eine Bedeckung von Braunkohlenquarziten vorhanden. Der Aufschluß befindet sich etwa 8 m tief im Tertiär, das stellenweise anscheinend vom Diluvium diskordant überdeckt wird. Die ungefähre Schichtenfolge ist von oben nach unten: 2—3 m bunte Sande, nämlich eine 50 cm starke Schicht von gebänderten, etwas verfestigten, roten und gelben Sanden mit dünnen grauen Tonlagen und etwa 3 m mächtigen gelben Sanden. Darunter stehen bis zum Grunde des Aufschlusses zäher, weißer und hellroter bis hellvioletter Ton an, wobei der weiße den roten Ton im allgemeinen zu überlagern scheint. Alle Schichten machen den Eindruck, daß sie unter Mitwirkung von Wasser abgelagert worden sind. Außerdem wurden Stücke von Braunkohlenquarzit und auch sandige Eisenkonkretionen gefunden, allerdings nicht mehr in der ursprünglichen Lagerung. Der Aufschluß befindet sich am Fuße einer Basaltkuppe, so daß es sich vielleicht um umgelagerte Verwitterungsprodukte des Basaltes handeln könnte.

Die roten, gebänderten Sandsteine sind von weicher Ausbildung, sie lassen deutlich erkennen, daß es sich in ihnen um zusammengeschwemmte Sande handelt, die erst später eine Verfestigung erfahren haben. Dunkelvioletttrote, gelbe und weißgraue Partien wechseln miteinander ab. Es dürften jedenfalls zur Zeit ihrer Bildung Eisenlösungen zirkuliert haben, die zur Verfärbung und Verfestigung der einzelnen Partien beigetragen haben. Die dunkelrot gefärbten Partien erscheinen besonders hart. Eine Analyse des Gesamtgesteinss war infolge der inhomogenen Zusammensetzung der ganzen Gesteinsmasse nicht möglich bzw. hätte nicht zu verwertende Resultate geliefert.

Die konkretionären Gebilde sind von der Art des Sandsteins. Im Innern ist ein rotvioletter Kern, der von rotvioletten und gelb gefärbten konzentrischen Schalen umgeben ist. Es handelt sich gewissermaßen um eisenschüssige Sandsteinkonkretionen. Z. T. ist auch der Kern durch Eisenoxydhydrat ausscheidungen und Umhüllung von Eisenoxyd rotviolettfarbt. Alle konkretionären Gebilde sind fest und hart.

Untersucht wurde nur der hellrötlichviolett gefärbte Ton, und zwar mit nachstehendem Erfolg:

Gesamtanalyse.

Säureauszug.

	%	wasserfrei berechnet		%
SiO ₂	53,31	53,65	SiO ₂ HCl-lösl. . .	0,11
TiO ₂	1,41	1,42	SiO ₂ karb.-lösl. .	(0,32)
Al ₂ O ₃	28,88	29,07	TiO ₂	—
Fe ₂ O ₃	3,00	3,02	Al ₂ O ₃	2,30
CaO	1,36	1,37	Fe ₂ O ₃	0,50
MgO	0,75	0,75	CaO	0,21
K ₂ O	0,14	0,14	MgO	0,08
Na ₂ O.	0,06	0,06	K ₂ O	0,04
P ₂ O ₅	Sp.	Sp.	Na ₂ O.	0,01
SO ₃	0,34	0,34	P ₂ O ₅	0,04
Hydratwasser .	10,11	10,18	SO ₃	0,01
Feuchtigkeit. .	2,49	—	Glühverlust	13,01
Summe	101,85	100,00	H ₂ O—	(3,15)
			unlös. Rückst. .	83,64
			Summe	99,95

Im Vergleich zu der voraufgegangenen Probe liegt hier ein weit tonigerer Repräsentant, d. h. ein wirklicher Ton, vor.

Ähnliche, aber mehr oder weniger sandigere Verwitterungs- und Auflagebildungen sind auch die an der vom Jagdschloß Niederwald nach Süden führenden sog. Sandalle auftretenden, rot gefärbten Produkte. Sie finden sich in beträchtlicher Ausdehnung an der Stelle der Sandallee, wo nach der geologischen Spezialkarte von Preußen (Blatt Preßberg-Rüdesheim) der hellgraue und weiße untere Taunusquarzit (tuq¹) ansteht und in die „durch (?tertiäre) Verwitterung veränderte Tonschiefer und Quarzite verschiedener Stufen im Rheingau“ (tuv) übergeht. Das Material ist hier an beiden Seiten der Sandallee einige Meter hoch vorhanden, doch handelt es sich wohl nur z. T. um einen natürlichen Aufschluß, der seinerzeit bei der erstmaligen Erbauung der Straße in den Jahren 1776—79 wohl die ursprüngliche Durchbruchsstelle durch das höher gelegene Nebengelände wieder gibt, aber doch später bei den Ausbesserungen der Straße mehr oder weniger mit dem aus der Umgebung entnommenen Bodenmaterial vermischt worden ist. Dieses letztere dürfte vermutlich vorwiegend den Bildungen der als vermutlich tertiär angesprochenen Verwitterungsprodukte aus der Oberfläche entnommen sein, da zu beiden Seiten der Sandallee Sande anstehen. Demzufolge kommt den hier zu beobachtenden „Schichten“ nicht die Bedeutung eigentlicher Profilstufen zu, vielmehr sind es wohl den Umständen entsprechend etwas meliorierte, anstehende tonige Sandmassen.

Zu oberst hat sich unter dem Einfluß der Waldvegetation und Auswaschung der unterlagernden Detritatmassen ein leichter Sandboden entwickelt, der mit der Bodenbildung auf den Feldern des Jagdschlosses, wie ein Vergleich der diesbezüglichen Analysen lehrt¹), sehr nahe übereinstimmt. Jedenfalls haben aber die einzelnen Schichten, wie sie im nachstehenden angeführt werden, als nichts anderes, denn als Modifikation der den Taunusquarzitbildungen auflagernden Umwandlungsprodukte zu gelten.

Am Orte der Probeentnahme liegen unter dem soeben erwähnten humosen Waldboden eine hellbraune Schicht, dann eine gelbbraunrötliche Schicht von ca. 40 cm Mächtigkeit, und darunter eine orangefarbt, d. h. noch etwas rötlicher gefärbte Masse von ca. 18 cm Stärke, die in eine tiefdunkelrot gefärbte Schicht oder Detritatmasse übergeht. Dazwischen treten auch weiße Sande und quarzitischer Sandstein in Durchragungen anstehend auf.

Probe 5 schwach humoser, sandiger, hellrosagrau gefärbter, mit Gesteinsbruchstücken und Wurzelresten durchsetzter Boden. Die Gesteinsbruchstücke sind zumeist solche aus Quarziten und auch vereinzelt solche aus Quarz, jedoch gerundet sind sie nicht. Ihre

¹) Vgl. R. Melville, l. c., S. 522.

Größe schwankt zwischen 2 mm und 2 cm, soweit nicht ganz große Bruchstücke vorhanden sind.

Probe 4 etwas bräunlicher gefärbter und lehmiger Boden. Die in ihm vorhandenen Gesteinsbruchstücke sind gleichfalls durchaus eckig und kantig ausgebildet, sie setzen sich aus Quarzit und Sandstein zusammen, welch letzterer schon z. T. recht mürbe ist. Auch einige dunkelbraun gefärbte, harte, kleinere Konkretionsgebilde treten hinzu.

Probe 3 gelbbraunrötlich bis rot gefärbte Probe, deren Anteil unter 2 mm Korngröße dunkelrot gefärbt ist. Größere Anteile werden von mit Eisen durchsetzten oder durchtränkten Sandsteinbruchstücken bzw. stark zersetzen Quarziten gestellt.

Probe 2 ist noch stärker rot gefärbt und wird von wenigen kleinen Bruchstücken eines rot gefärbten Sandsteins durchsetzt.

Probe 1, auch sie stellt sich als eine fast nur Feinerde führende Probe von allerdings noch dunklerer Rotfärbung dar. Bruchstücke, die weit über 2 mm Korngröße liegen, erweisen sich als dunkelrot gefärbte Quarzite und Quarze, die mit Fe_2O_3 -Ausscheidungen durchsetzt sind. Anzeichen von einer Abrollung irgendwelcher Art lassen sich aber auch hier nicht erkennen, so daß für sämtliche Proben zu entnehmen ist, daß sie als unmittelbare, terestre Verwitterungsprodukte aufzufassen sind.

Auch hier wurden Bauschanalysen und Salzsäureauszüge, wie nachstehend mitgeteilt, durchgeführt.

Gesamtanalysen.

	5 %	4 %	3 %	2 %	1 %
SiO_2	83,22	76,12	75,33	75,28	75,26
TiO_2	0,72	0,60	0,49	0,49	0,40
Al_2O_3	4,19	7,97	10,23	10,93	8,43
Fe_2O_3	3,87	6,55	4,37	4,88	7,76
Mn_3O_4	—	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.
CaO	0,45	0,45	0,22	0,25	0,38
MgO	0,73	0,63	0,75	0,61	0,65
K_2O	1,04	1,01	0,72	0,72	0,82
Na_2O	0,57	0,59	0,29	0,28	0,31
P_2O_5	0,03	0,04	0,07	0,06	0,04
SO_3	—	0,01	0,01	0,01	0,02
CO_2	—	—	—	0,05	0,12
organ. Subst. . . .	1,11	0,33	0,06	0,05	0,21
Hydr. H_2O	2,93	4,23	3,91	3,87	3,37
Feuchtigkeit	1,20	1,65	3,49	2,75	2,37
Summe	100,06	100,18	99,94	100,23	100,14

Wasser- und humusfrei berechnet.

	5 %	4 %	3 %	2 %	I %
SiO ₂	85,14	77,52	78,15	77,27	77,14
TiO ₂	0,74	0,61	0,51	0,50	0,41
Al ₂ O ₃	4,29	8,12	10,61	11,22	8,64
Fe ₂ O ₃	3,96	6,67	4,53	5,01	7,95
Mn ₃ O ₄	—	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.
CaO	0,46	0,46	0,23	0,26	0,39
MgO	0,75	0,64	0,78	0,63	0,67
K ₂ O	1,06	1,03	0,75	0,74	0,84
Na ₂ O	0,58	0,60	0,30	0,29	0,32
P ₂ O ₅	0,03	0,04	0,07	0,06	0,04
SO ₃	—	0,01	0,01	0,01	0,02
CO ₂	—	—	—	0,05	0,12
Hydr. H ₂ O	3,00	4,31	4,06	3,97	3,45
Summe	100,01	100,01	100,00	100,01	99,99

Man nimmt einerseits deutlich den Unterschied, der sich namentlich im Gehalt an Kieselsäure und Sesquioxiden zwischen der Probe 5 und den übrigen kundgibt, wahr, andererseits aber eine nähere Übereinstimmung der Proben 4—I, und zwar stehen sich insbesondere die Proben 3 und 2 gegenüber den Proben 4 und I in ihrem Gehalt an Sesquioxiden nahe, was aber auch in den übrigen Bestandteilen, wenn auch weniger, zum Ausdruck kommt. Man könnte vielleicht der Ansicht sein, daß in 3 und 2 eine mechanische Einschwemmung von Ton aus 5 und 4 stattgefunden hat.

Salzsäureauszüge.

	5 %	4 %	3 %	2 %	I %
SiO ₂ HCl-lösl. . .	0,14	0,16	0,20	0,20	0,20
SiO ₂ karb.-lösl. .	(0,76)	(0,94)	(1,02)	(1,05)	(1,11)
TiO ₂	0,02	0,02	Sp.	0,01	0,01
Al ₂ O ₃	0,70	3,25	3,25	2,71	2,56
Fe ₂ O ₃	1,68	3,59	4,18	4,45	5,57
Mn ₃ O ₄	—	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.
CaO	0,21	0,12	0,17	0,19	0,21
MgO	0,08	0,25	0,18	0,20	0,19
K ₂ O	0,15	0,35	0,30	0,29	0,25
Na ₂ O	0,03	0,09	0,06	0,06	0,11
P ₂ O ₅	0,03	0,04	0,07	0,06	0,05
SO ₃	—	0,01	0,01	0,01	0,02
Glühverlust . . .	5,17	6,34	7,90	7,26	6,78
H ₂ O—	(1,37)	(2,90)	(4,14)	(3,67)	(3,48)
unlös. Rückst. .	91,84	85,68	83,50	84,43	83,96
Summe	100,05	99,90	99,82	99,87	99,91

Die obigen Salzsäureauszüge lassen gleichfalls den Unterschied zwischen Probe 5 einerseits und den Proben 4—1 andererseits erkennen.

Besonders eigentümlich erweist es sich aber, daß die recht stark tonige Beschaffenheit der vorliegenden Verwitterungsprodukte, die in der Natur durchaus auffällt, gar nicht so sehr in den Analysenbefunden entgegentritt. Wohl aber geben die vorliegenden Analysen einen Aufschluß über die chemische Zusammensetzung und damit Beschaffenheit der zur Tertiärzeit zur Entstehung gelangten Verwitterungsprodukte des devonischen Untergrundes, die nach alledem, was von ihnen bekannt geworden ist, als solche bezeichnet werden müssen.

Schließlich liegt noch ein Verwitterungsprofil des Devons aus der Eifel unter den Tuffsteinen des Brohltales vor. Der Aufschluß liegt am Herchenberg bei Burgbrohl.

Bei dem heutigen Stand der Abbauarbeiten in den dortigen Tongruben ist die früher von anderer Seite¹⁾ beschriebene Überlagerung der nachfolgend besprochenen Schichten durch den Tuffstein nicht mehr klar erkennbar, doch ergibt sich trotzdem das Alter der Verwitterungerscheinungen ohne Schwierigkeit. Die Genannten berichten vom Herchenberg folgendermaßen: „Der Herchenberg ist ein kahler Schlackenkegel, aus Stücken schwarzen Leuzitbasaltes aufgebaut. An einen schon stark zerstörten südöstlichen Teil, der zuerst entstanden ist, lagert sich ein noch ziemlich gut erhalten nordwestlicher Teil an. Beide lassen umlaufende Schichtung erkennen; aber kraterartige Vertiefungen sind nur angedeutet. Am Südrande des Berges sind neuerdings interessante Aufschlüsse geschaffen worden, wonach er folgenden Aufbau besitzt: Das liegende Glied besteht aus völlig zersetzen, vorwiegend weißem, vertontem Unterdevon. Man könnte es von den diskordant darüberliegenden Tertiäronen nur schwierig unterscheiden, wenn es nicht durch leicht abweichend gefärbte Streifen noch die ursprüngliche Schichtung und Schieferung seiner steil aufgerichteten Bänke verriete. Hier in diesem zersetzen Devon hat man in situ die erhalten gebliebene Verwitterungsrinde der alten tertiären Landoberfläche vor sich. Indem diese Rinde vielerorts abgeschwemmt wurde, und ihre Bestandteile mechanisch separiert wurden, entstanden die tonigen und quarzigen Schichten der Braunkohlenformation, die am Rhein und anderwärts eine weite Verbreitung haben und am Herchenberge in deutlichem Verbande mit dem Ursprungsmateriale zu sehen sind“²⁾.

¹⁾ Siehe H. Rauff, E. Kaiser und G. Fliegel, Bericht über die Exkursionen der Deutschen Geologischen Gesellschaft nach der Versammlung in Koblenz, August 1906. Z. d. Dtsch. Geol. Ges. 58, 255 (1906).

²⁾ Ebenda, S. 267.

„Über dem steil aufgerichteten, zersetzen Unterdevon folgen in schwiebender Lagerung mit geringem, westlichem Einfall die tertiären, wahrscheinlich untermiözänen Schichten, aus tonigen und quarzigen Bänken von zusammen 15—20 m Mächtigkeit aufgebaut“¹⁾. Als die seinerzeit vorhandene Schichtenfolge wird nachstehendes Profil nach Brandes angeführt:

Diluvium	{ 10. Schwarze Schlacken
	9. Grenztuffe
Pliozän	8. Geschiebe der Oolithterrasse
	7. Bunte melierte Tone, 6—7 m
Tertiär (Miozän)	6. Quarzkiesellage, bis zu 1,2 m
	5. Gelblicher, wenig plastischer Ton, von 1½ m im O der Grube, auf 4 m im W anschwellend
	4. Quarzitbank, 1—2 m
	3. Fetton, 5 m im O } nach W unter die Sohle
	2. Weiche Quarzitbank, 0,2 m } der Grube einschließend
Devon	1. Zersetzer Tonschiefer.

Zur Zeit lassen sich drei Stufen unterscheiden. Davon sind die beiden obersten sedimentär, die unterste stellt das vor der Ablagerung der beiden anderen Stufen verwitterte Devon dar, dessen diskordante steil aufgerichtete Schichtenstellung die Abgrenzung gegen die tertiären Ablagerungen leicht macht. Die jüngere tertiäre Ablagerung hat mehr sandigen Charakter, es handelt sich um sandige, rote Tone und mäßig verfestigte, gelbe und weiße Sandsteine. Die älteren Ablagerungen, die sicher 10 m mächtig sind, bestehen aus grauem, nur oberflächlich rotfleckigem Ton. Als Zwischenschicht gegen das Devon folgt eine Partie, die als Umlagerungsprodukt der unterlagernden Verwitterungsschichten erkennbar ist. Es sind dies Tone von roter und gelber Farbe. Soweit die Schieferung des Devons noch zu erkennen ist, herrschen dagegen mehr braune und ockerige Farben vor. In den tiefsten Teilen ist auch der Glimmer noch deutlich erhalten. Es entspricht damit dieses Profil durchaus den zahlreichen Fällen von buntfarbiger Verwitterung, die wir sonst festzustellen vermochten.

Entnommen und analysiert wurden nachstehende 9 Proben:

1. Ein ganz mürber, gelb gefärbter, leicht zerbrechlicher Sandstein, oder vielleicht besser gesagt, ein schwach verfestigter, dichter Sand, in welchem wohl noch einzelne, ganz kleine, weiße Glimmerteilchen zu erkennen sind. Der gelbe Sandstein ist z. T. zu feinem, gelbem Sand aufgelöst.

¹⁾ H. Rauff, E. Kaiser und G. Fliegel, a. a. O., S. 268.

2. Ein der Probe 1 recht ähnliches Sandstein- oder Sandgebilde, jedoch von rost- bis karminroter Farbe. Auch sind einzelne Partien der vorliegenden Bruchstücke von gelber Farbe. Es ist deutlich zu erkennen, daß es sich in dieser Probe um ein zusammengeschwemmtes und durch Eisenoxyd verbundenes Sandsteinprodukt handelt. Es fehlen auch hier nicht die kleinen, weißen Glimmerteilchen. Z. T. liegt aber auch ein karminrot gefärbter, feiner Sand vor.

3. Ein weicherdiger, fleckig rosarot und weiß gefärbter, dichter Ton, der zu krümeligen Bruchstücken zerfallen ist.

4. Ein grau gefärbter, dichter, etwas sandiger Ton oder toniger Sand z. T. in großen Bruchstücken, z. T. auch aufgelöst zu Sand, vorliegend.

5. Ein rot, gelblich und weiß geflecktes, dichtes Tongestein bzw. Aufbereitungsprodukt, zerfallen zu eckigen mehr oder weniger großen Bruchstücken.

6. Das gleiche Produkt denn Probe 5, nur gelb gefärbt und gelegentlich kleine, rot oder weiß gefärbte Partien aufweisend.

7. Ein ockeriges, vertontes Verwitterungsprodukt des unterlagernden Devons. Die Bruchstücke lassen im Innern andeutungsweise eine geschichtete oder geschieferete, feine Masse von hellgelblich-brauner Färbung erkennen, in der selten kleine, weiße Glimmerfetzen zugegen sind. An der Oberfläche sind die Bruchstücke heller gefärbt.

8. Ein gleichfalls völlig vertontes Verwitterungsprodukt, dessen Bruchstücke im Innern ebenfalls, aber viel deutlicher, eine schichtige oder schieferige Anordnung seiner Teilchen erkennen lassen, zumal die einzelnen Lagen wechselnd hellere und dunklere, weiße bis braune Farbtöne aufweisen.

9. Glimmeriges Zersetzungspunkt des Devons von hellbräunlicher Farbe. Dem Aussehen nach dürfte es sich um ein stark umgewandeltes Verwitterungsprodukt devonischer Schiefer handeln.

Es seien zunächst die Analysenbefunde der Proben 9—5 wiedergegeben, die sich mehr oder weniger unmittelbar als Verwitterungsprodukte der Probe 9 erkennen lassen, wobei natürlich ganz besonders darauf hingewiesen sein muß, daß selbst die Probe 9 auch schon ein sehr aufbereitetes Produkt ist, und sich zwar in einem derartigen Zersetzungszustande befindet, daß nur noch schwierig auf ihr Ursprungsgestein zu schließen ist. Es ist daher von vornherein auf einen viel stärkeren chemischen Verwitterungseinfluß zu schließen, als er sich aus den vorliegenden Analysenwerten entnehmen läßt.

Gesamtanalysen.

	9 %	8 %	7 %	6 %	5 %
SiO ₂	66,76	62,25	60,39	62,41	76,36
TiO ₂	0,86	0,89	0,89	1,05	0,80
Al ₂ O ₃	13,55	18,46	18,60	12,34	10,25
Fe ₂ O ₃	6,22	6,08	6,30	13,56	4,35
CaO	0,95	0,75	0,91	1,37	1,53
MgO	1,89	1,28	1,74	0,61	0,51
K ₂ O	2,30	2,94	2,99	0,65	1,04
Na ₂ O	0,32	0,30	0,27	0,11	0,23
P ₂ O ₅	0,44	0,61	0,90	Sp.	Sp.
SO ₃	0,62	0,60	0,58	0,45	0,36
Hydr. H ₂ O . . .	4,80	5,22	5,69	6,29	3,90
Feuchtigkeit . . .	1,56	0,82	0,78	1,42	1,00
Summe	100,27	100,20	100,04	100,26	100,33

Umgerechnet auf wasserfreie Substanz stellen sich diese Werte folgendermaßen:

	9 %	8 %	7 %	6 %	5 %
SiO ₂	67,63	62,64	60,84	63,14	76,88
TiO ₂	0,87	0,90	0,90	1,06	0,81
Al ₂ O ₃	13,73	18,56	18,74	12,48	10,32
Fe ₂ O ₃	6,30	6,12	6,35	13,72	4,38
CaO	0,96	0,75	0,92	1,39	1,54
MgO	1,91	1,29	1,75	0,62	0,51
K ₂ O	2,33	2,96	3,01	0,66	1,05
Na ₂ O	0,32	0,30	0,27	0,11	0,23
P ₂ O ₅	0,45	0,61	0,51	Sp.	Sp.
SO ₃	0,63	0,60	0,58	0,46	0,36
Hydr. H ₂ O . . .	4,86	5,25	5,73	6,36	3,93
Summe	99,99	99,98	100,00	100,00	100,01

Abgesehen davon, daß das glimmerige Zersetzungprodukt, wie schon angedeutet, nicht als ursprüngliches Ausgangsmaterial in Frage kommt, sondern schon eine tiefgreifende Verwitterung durchgemacht hat, zeigen sich ihm gegenüber die Proben 8 und 7 noch weiter zerstetzt, und zwar in der Richtung einer Abnahme der Kieselsäure und Zunahme der Tonerde, während der Eisengehalt nahezu gleich geblieben ist. Auch hinsichtlich des Kalkgehaltes und der Magnesiaanteilnahme gilt nahezu dasselbe wie für das Eisen. Kali ist deutlich

vermindert worden und Natron auch wohl, wenn auch in weit geringerem Grade. Das Hydratwasser hat mit zunehmendem Verwitterungsgrad wie üblich zugenommen. Mit Ausnahme der Tonerdeveränderungen erweisen sich alle sonstigen Umwandlungen aber nur als noch verhältnismäßig geringfügig. Es handelt sich also lediglich um einen Vertonungsvorgang. Probe 6, die petrographisch als ein Tongebilde angesprochen werden muß, hat den Proben 7 und 8 gegenüber wieder etwas an Kieselsäure zugenommen, dagegen an Tonerde beträchtlich abgenommen, und ihr Eisengehalt ist um das Doppelte gestiegen, ebenso ist der Kalkgehalt etwas erhöht, dagegen sind Magnesia und Alkalien recht erheblich verringert worden. Bei ihrem Zustandekommen aus dem Material der voraufgegangenen Proben, die allein als unmittelbare Verwitterungsprodukte des ursprünglichen Tonschiefergesteins im engeren Sinne zu gelten haben, müssen daher noch andere Einflüsse zur Geltung gelangt sein als nur allein solche der Verwitterung. Man geht wohl nicht fehl, wenn man diese in einer Mitwirkung von hinzutretenden Lösungen von Eisen und vielleicht auch von Kalk und in einer Zufuhr von sandigem Material erkennt, das eingeschwemmt worden ist, wodurch das Verwitterungsmaterial des Tonschiefers bei eventueller gleichzeitiger Auswaschung von Ton eine Melioration erfahren hat. Die Möglichkeit bzw. Wahrscheinlichkeit des Eintretens oder Zustandekommens eines solchen Vorganges läßt die chemische Beschaffenheit der Probe 5 vermuten, insofern hier der Gehalt an Kieselsäure ganz beträchtlich vermehrt ist, die Tonerde noch weiter abgenommen hat und das Eisen eine starke Verminderung aufweist. Die Proben 6 und 5 sind somit in der Tat als Umlagerungsprodukte der unterlagernden, älteren vertonten Verwitterungsrelikte des Devons aufzufassen, zumal das Eisen in der Form des Eisenoxydhydrates auftritt und wohl ursprünglich als Eisenoxyd vorhanden bzw. ausgeschieden war, wie die im Innern der Masse vorhandenen, noch rot gefärbten, kleinen Partien anzeigen.

Darüber liegen, wie wir gesehen haben, ein grauer noch sandigerer Ton (4), ein weicherdiger, fleckiger, rosaroter und weißer Ton (3) und schließlich zu Sandstein verfestigte Sande von roter und gelber Farbe (2 und 1), die durch Eisenlösungen ihre Verfestigung erfahren haben und als unmittelbare tertiäre Neubildungen anzusprechen sind. Ihre chemische Zusammensetzung wird durch nachstehende Analysenbefunde wiedergegeben, und zwar soll an ihre Spitze nochmals die Probe 5, als das schon stark durch sandige Beimischung beeinflußte Material, gestellt werden, um den Zusammenhang im Übergang der tonigen Materialien des Untergrundes in die erdigen und sandigen des Obergrundes deutlicher vor Augen zu führen.

Gesamtanalysen.

	5 %	4 %	3 %	2 %	I %
SiO ₂	76,36	86,02	66,90	73,50	84,66
TiO ₂	0,80	0,92	1,01	0,60	0,40
Al ₂ O ₃	10,25	6,19	18,09	12,12	4,90
Fe ₂ O ₃	4,35	1,04	4,45	6,20	3,95
CaO	1,53	1,27	0,20	0,20	0,44
MgO	0,51	0,41	0,76	0,70	0,72
K ₂ O	1,04	0,71	2,37	1,17	1,03
Na ₂ O	0,23	0,15	0,25	0,16	0,25
P ₂ O ₅	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.
SO ₃	0,36	0,45	0,17	0,18	0,29
Hydr. H ₂ O . . .	3,90	2,54	5,33	4,40	2,58
Feuchtigkeit . . .	1,00	0,58	0,76	1,16	0,56
Summe	100,33	100,28	100,29	100,39	99,78

Auf wasserfreie Substanz umgerechnet stellen sich diese Zahlenwerte wie folgt:

	5 %	4 %	3 %	2 %	I %
SiO ₂	76,88	86,28	67,22	74,07	85,32
TiO ₂	0,81	0,92	1,01	0,60	0,40
Al ₂ O ₃	10,32	6,21	18,18	12,21	4,94
Fe ₂ O ₃	4,38	1,04	4,47	6,25	3,98
CaO	1,54	1,27	0,20	0,20	0,44
MgO	0,51	0,41	0,76	0,71	0,73
K ₂ O	1,05	0,71	2,38	1,18	1,04
Na ₂ O	0,23	0,15	0,25	0,16	0,25
P ₂ O ₅	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.
SO ₃	0,36	0,45	0,17	0,18	0,29
Hydr. H ₂ O . . .	3,93	2,55	5,36	4,43	2,60
Summe	100,01	99,99	100,00	99,99	99,99

Es unterliegt auch hier wieder keinem Zweifel, daß nach der Verwitterung des Devons, die zur Ausbildung toniger Produkte geführt hat, diese eine Umlagerung erfahren haben. Hierbei waren eisenreiche und kalkführende Verwitterungslösungen chemisch tätig, und der mechanischen Einwirkung des Wassers ist die Umwandlung zu sandigen Produkten zu verdanken, soweit nicht Sandzufluhr in größerer Menge zur Ausbildung und Ablagerung von Sanden führte, die ihrerseits abermals durch eisenhaltige Lösungen eine Verfestigung zu mürben Sandsteinen erfuhren, und zwar wiederum zunächst durch

Abscheidung von Eisenoxyd, das dann später in Eisenoxydhydrat unter Gelbfärbung überging. Es läßt sich also immer wieder erkennen, daß außer einer Vertonung eine, wenn man so sagen will, Vererzung der Verwitterungsprodukte Platz greift, was darauf hindeutet, daß in der Zeit der Umwandlung der Materialien klimatische Einflüsse sich Geltung verschafft haben, die nicht nur einem solchen Vorgang besonders hold waren, sondern daß es sich in diesem auch um ein regionales Geschehnis gehandelt hat, da dieselben Erscheinungen immer wieder über weite Flächen verfolgt und nachgewiesen werden können.

Neben diesen Verwitterungsvorgängen dürften sich aber auch sicher solche vollzogen haben, die ähnlich dem Vorgang einer Kaolinitisierung verlaufen sind und zu einer Bleichung bzw. Weißfärbung der Gesteine geführt haben. Diese weiße Verwitterung der devonischen Sandsteine, Quarzite und Tonschiefer tritt uns u. a. bei Lannesdorf unweit Godesberg a. Rh. entgegen¹⁾. Zwar hat diese Art der Aufbereitung dortselbst die Quarzite nicht anzugreifen vermocht, während die Sandsteine zu Sand zerfallen sind und die Tonschiefer einen plastischen Ton geliefert haben. Die Farbe aller dieser Umwandlungsprodukte ist rein weiß, also wie man sagt, sie sind kaolinisiert. Das verwitterte Devon wird von seinen eigenen Verwitterungsprodukten in umgelagertem Zustand überdeckt, und es finden sich in diesen Schichten Braunkohlenquarzite und Eisengeoden. Im ganzen gewinnt man den Eindruck, daß sich hier die nämlichen Vorgänge abgespielt haben, wie bei der Kaolinitisierung des Granits von Zettlitz in Böhmen und an anderen Orten, wo derartiges zu beobachten ist. Es soll daher an dieser Stelle auch nicht auf diese Verwitterungerscheinungen weiter eingegangen werden, sie sollen vielmehr erst später, wenn jene als kaolinische Bildungen angesprochenen Produkte ihre Behandlung finden, zur Erörterung gelangen. Nur der Vollständigkeit und des Zusammenhangs wegen sollte hier am Schluß vorliegenden Teilgebietes kurz auf sie hingewiesen sein.

Fassen wir unsere vorliegenden Feststellungen über die rezenten und fossilen Verwitterungerscheinungen an den devonischen Gesteinen des Rheinischen Schiefergebirges zusammen, so müssen wir zunächst leider, geradeso wie wir es für den unteren Buntsandstein des Harzes gezwungen waren, eingestehen, daß auch hier kein definitives Urteil auf Grund des Ausfalls der chemischen Analyse der Verwitterungsprodukte gefällt werden kann, nämlich, ob die betreffenden Verwitterungsprodukte fossil oder rezent sind, und zwar ist dieses auch hier aus dem gleichen Grunde der

¹⁾ Vgl. u. a. O. Wilckens, Geologie der Umgegend von Bonn. Berlin 1927.

Fall, weil sowohl der rezente als der fossile Verwitterungsverlauf sich stofflich mehr oder weniger in gleicher Richtung bewegen und höchstens nur dem Grade nach verschieden ausfallen. Dennoch läßt sich, ganz abgesehen von den eigentlichen, geologischen Indizien, erkennen, ob ein rezentes oder fossiles Produkt vorliegt, wenngleich solches in manchen Fällen auch wohl recht schwierig sein kann. Die ganze Art, in der das fossile Verwitterungsprodukt nämlich in Erscheinung tritt, ist so bestimmd für seine Natur, daß das hierfür geübte Auge bald imstande ist, das richtige Urteil zu treffen. Der geologisch-stratigraphische Befund wird dann allerdings letzten Endes die Entscheidung bringen, was aber wohl meistens zugunsten der äußerlichen Beurteilung geschehen wird. Immerhin sind aber hier und da, wie die voraufgegangenen Erörterungen und Feststellungen gezeigt haben dürfen, auch chemische Unterschiede deutlicherer Art vorhanden, die ergänzende Schlußfolgerungen und Bestätigungen erlauben. Es scheint überhaupt nach unseren bisherigen Erfahrungen, als wenn sich Sedimentgesteine und kristalline Schiefergesteine in ihren Verwitterungsprodukten für die Behandlung der ganzen Frage vom chemischen Gesichtspunkt aus als sehr wenig geeignet erweisen, was wohl damit im Zusammenhang stehen dürfte, daß es sich in den diesbezüglichen Gesteinen schon an sich um stark umgewandelte Bildungen handelt, die schon vormals bei ihrer Gesteinswerdung einen Vorgang der Verwitterung bzw. sonstiger, chemischer und mechanischer Umwandlung durchgemacht haben. Denn betrachtet und vergleicht man z. B. den in vorliegender Arbeit untersuchten Kaolinitisierungsprozeß des Felsokeratophrys und des Tonschiefers von Geisenheim, so erkennt man ohne weiteres, daß dieser Vorgang im ersten Falle viel deutlicher und klarer zum Ausdruck kommt und sich sein Verlauf viel regelmäßiger und folgerichtiger zu erkennen gibt.

Als weiteres Ergebnis ist hinzustellen, daß eine ganze Anzahl der von uns beschriebenen und untersuchten Verwitterungsprofile zweifellos fossiler Entstehung ist, und des weiteren, daß diese fossilen Verwitterungsdecken ständig von Umwandlungsprodukten von für sie ganz typischer Natur überlagert werden, aber nicht nur dieses, sondern auch, daß die Agentien der Umwandlung in allen Fällen die gleichen waren und die nämliche Auswirkung hervorgerufen haben, sich also in dieser Hinsicht ein nahezu einheitliches Bild ergeben hat. Dieses steht, wie nicht zu verkennen ist, auch mit den bisher hierüber gemachten Vorstellungen in ziemlicher Übereinstimmung, wenn auch betont werden muß, daß es erst durch vorliegende Untersuchungen gelungen ist, hierfür die chemisch-experimentellen Grundlagen zu erbringen, denn solche fehlten bisher noch gänzlich. Unsere Untersuchungen sprechen dafür, daß es sich in der Verwitterung des Devons

zur Vorzeit immer wieder um eine Vertonung, Entkieselung verbunden mit Eisenzufuhr, eventuell auch unter Enteisenung gehandelt hat und die überlagernden weiteren Aufbereitungprodukte gleichfalls durch Eisenlösungen oder Kalkzufuhr eine Veränderung erlitten haben, die zur Entstehung von bunten Tonen und Sanden, Konzentrationen von Eisen in Gestalt von konkretionären Gebilden und Eisengeoden geführt haben, wobei u. U. auch Manganverbindungen beteiligt gewesen sind, so daß schließlich letzten Endes als Endaufbereitungprodukt auch Eisen- und Manganerde hervorgegangen sind, wie wir erstere von der Rossel oder von dem Vorkommen oberhalb des Gaulkopfes, wenn auch nur als einzelne Beispiele dafür, kennen gelernt haben. Wie wir später sehen werden, hat sich diese Konzentration des Eisens auf kalk- und dolomitischen Untergrund noch stärker vollzogen, aber das Nämliche ist auch bei der Verwitterung jüngerer Eruptivgesteine, die an sich reicher an Eisenverbindungen sind, erfolgt. Desgleichen findet man in der Nähe bzw. innerhalb des Verbreitungsgebietes der angeführten Verwitterungsprodukte und ihrer Überlagerungen kaolinitisierte Gesteine, bei welchem Vorgang es zur Bildung von Kaolin gekommen ist, der gleichfalls, wenn wir von seiner Entstehungsweise als von einem aszendenden Vorgang absehen, ein Prozeß ist, der den heutigen Verwitterungsvorgängen fremd ist, so daß es nahe liegt, für die Entstehung aller dieser Bildungen ganz besondere Klimaeinflüsse in Anspruch zu nehmen, die von den heutigen wesentlich verschieden sind. Daß solches zur Tertiärzeit der Fall gewesen sein wird, bedarf auf Grund der hierfür sprechenden geologischen Tatsachen wohl kaum der näheren Erörterung, wohl aber zu welcher Zeit des Tertiärs die Ausbildung aller besagten Umwandlungsprodukte vonstatten gegangen ist, denn hierüber sind die Anschauungen in der einschlägigen Literatur z. T. noch recht weit auseinander gehend. Auch auf diese am schwersten zu beantwortende Frage, um deren Willen gerade die vielen verschiedenartigen Überlagerungsgebilde gleichfalls von uns studiert wurden, soll im Verlauf unserer Darlegungen auf Grund unserer Untersuchungsergebnisse eingegangen werden, aber, wie schon mehrmals hervorgehoben, erst dann, wenn uns das gesamte Untersuchungsmaterial im einzelnen vorliegt und solche Schlußfolgerungen zu ziehen erlaubt. Weitere Erörterungen in dieser Richtung erübrigen sich daher vorläufig an dieser Stelle.

Göttingen im April 1940.

Beobachtungen an der Glaspulverskala zum Bestimmen der Brechungsexponenten von Schmelzen.

Von **A. Kofler** und **L. Kofler**.

Die vor 2 Jahren in dieser Zeitschrift [1] mitgeteilte Glaspulverskala hat sich zur Bestimmung der Brechungsexponenten geschmolzener Substanzen und damit zur Identifizierung organischer Substanzen ausgezeichnet bewährt [2]. Bei 4 von 24 Pulvern stellten sich jedoch nach einigen Monaten Schwierigkeiten ein, über deren Ursachen und Behebung hier berichtet werden soll.

Das Glas 1,4791 begann infolge Verwitterung an seiner Oberfläche doppelbrechende Kristallisate abzuscheiden, wodurch es für unsere Zwecke unbrauchbar wurde. Kristallisationsprozesse zeigten sich nur bei diesem einen Glas, alle anderen Gläser erwiesen sich bei einer dahin gerichteten Prüfung frei von kristallisierten Auflagerungen. Auf unsere Anfrage erhielten wir vom Jenaer Glaswerk Schott und Gen. die Mitteilung, daß in unserer Skala nur das Glas 1,4791 eine besonders geringe „Wetterfestigkeit“ besitze.

Drei andere Gläser zeigten ebenfalls nach längerem Lagern Veränderungen an ihrer Oberfläche, die jedoch anderer Natur waren. Es handelt sich um die Gläser 1,4450, 1,4655 und 1,4713. Am auffallendsten waren die Störungen am Glas 1,4450, mit dem die Bestimmung des Brechungsexponenten von Schmelzen und Flüssigkeiten sehr erschwert und häufig unmöglich wurde. Ähnliche Schwierigkeiten, aber in wesentlich geringerem Ausmaße, machten sich bei den Gläsern 1,4655 und 1,4713 bemerkbar, und zwar traten diese Schwierigkeiten, wie erwähnt, erst nach längerem Lagern der Pulver, etwa nach einem Jahr, auf.

Die Ursache liegt in einer Veränderung der Randschicht der Glassplitter, die mit einem Ansteigen des Brechungsindex verbunden ist. Offenbar wurde diese Veränderung der Außenschichte der Glaspulver durch die Verwitterung bewirkt. Über den Einfluß der wirksamen Faktoren der Verwitterung — Wasser und Kohlensäure —

auf die Oberfläche von Glas findet man eine umfangreiche Literatur in dem Buche „Glas“ von Thiene [3].

Bettet man die Glaspulver 1,4450, 1,4655 und 1,4713 in eine jeweilig gleichbrechende Flüssigkeit ein, so verschwinden die Glassplitter nicht. Sie erscheinen flächenhaft, aber deutlich konturiert, die Umrisse und Unebenheiten sind wie mit einer Feder gezeichnet. Beim Heben des Tubus wird die Randschichte der Splitter auffallend hell und glänzend; diese Lichtlinie wandert nun nicht, wie sonst bei stärker lichtbrechenden Medien, durch weiteres Heben des Tubus auch weiter gegen das Innere der Glassplitter, sondern sie bleibt stehen und wird bei stärkerem Heben nur verschwommen. Diese Erscheinung läßt sich so erklären, daß die Randschichte der Splitter stärker lichtbrechend ist als das Innere der Splitter und als die umgebende, in der Lichtbrechung mit den Splittern übereinstimmende Flüssigkeit; es muß daher die Beckesche Lichtlinie beim Heben des Tubus sowohl vom Inneren der Splitter als auch von der umgebenden Flüssigkeit gegen die Randzone der Splitter wandern. Beim Senken des Tubus teilt sich dementsprechend die glänzende Lichtlinie in zwei weniger helle Linien, von denen eine gegen das Innere des Glassplitters, die andere nach außen, d. h. gegen die schwächer lichtbrechenden Medien, wandert. Beim Glas 1,4450 ist die Lichtbrechung der Außenschicht 1,456 gemessen mit Glyzerin + Wasser.

Ähnliche Erscheinungen, nämlich das Auftreten einer Doppellinie beim Senken oder Heben des Tubus, hat Prof. Spangenberg, wie er uns persönlich mitteilte, bei Brechungsindexbestimmungen von Mineralsplittern mit Hilfe organischer Flüssigkeiten beobachtet. Er bezeichnet sie als „unsaubere Grenzen“. Zuerst waren ihm solche nicht verwendbare Grenzen zwischen Flüssigkeit und festen Körpern bei der Untersuchung über Dichte und Lichtbrechung der Alkalihalogenide [4] aufgefallen. Dort handelte es sich um dünne Schichten von Reaktionsprodukten zwischen den Kristallen und der Einbettungsflüssigkeit. Auch submikroskopische Luftsichten oder Adsorption von Wasser konnte Spangenberg als Ursache dieser Erscheinung erkennen.

Bei der Brechungsindexbestimmung der Mutterkornalkaloide haben wir an der Molekülverbindung Ergotoxin + Benzol [5] mittels Paraffinöl + Monobromnaphthalin ebenfalls das Auftreten eines glänzenden Randstreifens beim Heben des Tubus bzw. das Auftreten einer Doppellinie beim Senken des Tubus als Folge einer Oberflächenveränderung, verursacht durch die Immersionsflüssigkeit, beobachtet.

Bettet man die oben genannten Glassplitter in stärker lichtbrechende Medien ein, so kommt die Randschichte beim Heben des Tubus nicht als besonderer Lichteffekt zur Erscheinung, da beim Heben des Tubus für jeden Fall die Lichtlinie sowohl von der Außenzone, als

auch vom Inneren der Glassplitter nach außen gegen die stärker brechenden Medien wandert. Daher kann man bei Untersuchungen in Schmelzen, deren Brechungsexponent vorerst viel höher ist als der der Splitter, keinerlei Unterschied gegenüber dem Verhalten anderer Glassplitter feststellen. Erst in dem Augenblick, wo bei weiterem Erhitzen die umgebende Schmelze gleich und in der Folge niedriger brechend als die Glassplitter wird, tritt die Erscheinung des hellen Randstreifens beim Heben des Tubus hervor. Bei entsprechender Übung könnte man diesen Zeitpunkt genügend genau beobachten lernen und so auch mit den veränderten Gläsern reproduzierbare Werte bei den verschiedenen Schmelzen erhalten. Es läßt sich aber nicht angeben, wie weit diese Veränderung progressiv ist und wie sich bei weiterer Veränderung der Randschicht auch der Brechungsindex ändert.

Es wurde versucht, durch verschiedene Maßnahmen auf die veränderte Randschicht der Gläser einzuwirken. Mehrstündigtes Erhitzen bei ca. 140° hatte keinen Einfluß, 5 Minuten langes Kochen in destilliertem Wasser und folgendes Trocknen bei 140° änderte an der Erscheinung nichts. Auch durch Aufkochen der Glassplitter in Natronlauge wird die stärker lichtbrechende Außenschicht nicht zum Verschwinden gebracht.

Bei mehrwöchentlichem Einwirken von Natronlauge [6] kann man mikroskopisch eine Veränderung in Form von Abblättern der Randschicht und neuerlicher Bildung einer anders lichtbrechenden Zone feststellen.

Durch norm. Schwefelsäure [7] werden die oben angeführten Glas-pulver ebenfalls angegriffen; am wenigsten widerstandsfähig zeigte sich das Glas mit dem niedrigsten Brechungsindex 1,4450, am besten widerstandsfähig ist 1,4713. Für die mikroskopische Beobachtung wurden die Glaspulver nach dem Einwirken der Schwefelsäure am Objektträger gewaschen und bei ca. 140° einige Minuten getrocknet. So behandelt zeigten die Glassplitter 1,4450 schon nach einer halben Stunde zahlreiche Sprünge, die Oberflächenschicht setzte sich deutlich ab, sie war aber jetzt deutlich niedriger brechend als die umgebende Flüssigkeit mit dem Index 1,445. Nach 24ständiger Einwirkung von norm. Schwefelsäure sind weitere Veränderungen vor sich gegangen. Ein Teil der Splitter zeigte noch Zerklüftungen, am anderen waren Doppelringe entstanden.

Zur Untersuchung der Lichtbrechung der veränderten Glaspulver wurden drei Mischungen von Immersionsflüssigkeiten verwendet: Dekalin + Amylalkohol, Chloroform + Amylalkohol und Glyzerin + Wasser. Die Beobachtungen wurden nach 4tätigem Einwirken von norm. Schwefelsäure gemacht, nach welcher Zeit alle Glaspulver ein ziemlich gleichartiges Verhalten zeigten. In allen drei oben genannten

Mischungen von Immersionsflüssigkeiten mit dem Index 1,445 waren nunmehr die Glassplitter sofort nach dem Einbetten niedriger brechend als das umgebende Medium, es machte den Eindruck, als ob die Glassplitter von der Flüssigkeit gar nicht benetzt würden: die Kontraste waren fast so groß, als ob man Gebilde aus Luft vor sich hätte. Beim Heben des Tubus wandert ein ganzes System von Lichtlinien nach außen. Nach 5—10 Minuten trat aber eine Aufhellung der Glassplitter ein; häufig sah man die Aufhellungen von außen nach innen kreisförmig weiterschreiten. In der Immersionsflüssigkeit Chloroform + Amylalkohol trat die Aufhellung am raschesten ein, in diesem Medium sowie in einer Mischung Dekalin + Amylalkohol blieben die Splitter nach der Aufhellung niedriger brechend als die Umgebung mit 1,445. In Glyzerin + Wasser waren die Splitter nach der Aufhellung höher lichtbrechend als 1,445.

Bei den Versuchen den Brechungsindex des Glases 1,4450 nach dem Aufhellen zu bestimmen, zeigten sich je nach der verwendeten Mischung Unterschiede. Ferner ließ sich auch an den so vorbereiteten Glassplittern der Brechungsindex nicht ganz genau bestimmen, da auch jetzt noch in bestimmter Mischung eine höher brechende Oberflächenschicht zu beobachten war. Die durch die Säure bewirkte Veränderung konnte also den Unterschied zwischen der offenbar durch Verwitterung entstandenen Randzone und dem Inneren des Glassplitters nicht vollständig verwischen. Infolge dieser Oberflächenschicht konnte der Brechungsindex der Splitter nicht bestimmt werden, sondern man mußte sich mit einem Kompromiß begnügen. Man ging von höher brechenden Mischungen aus und verminderte allmählich die Lichtbrechung, bis die Lichtlinie nicht mehr beim Heben nach außen in das flüssige Medium wanderte, sondern die glänzende Randleiste auftrat. Auf diese Weise erhielt man für eine Mischung von Chloroform + Amylalkohol 1,435, Dekalin + Amylalkohol 1,443, Glyzerin + Wasser 1,465.

Das Glaspulver 1,4655 verhält sich nach Schwefelsäurebehandlung wie das Glaspulver 1,4450, nur erforderten die gleichen Änderungen ungefähr die doppelte Zeit als bei Glaspulver 1,4450. Nach 6 tägiger Einwirkung von norm. Schwefelsäure verhielt sich das Glaspulver 1,4655 genau so wie das Glaspulver 1,4450 nach 3 Tagen. Auch hier konnte man in den Immersionsflüssigkeiten Aufhellung sowie eine stärker lichtbrechende Randzone erkennen. Beim Glaspulver 1,4713 ging die Veränderung durch Schwefelsäure viel langsamer vor sich. Nach 24 Stunden erschienen die Splitter zwar auch wie die beiden obigen gleich nach dem Einbetten viel niedriger brechend als die Immersionsflüssigkeit mit dem Index 1,4713; die Splitter blieben aber unbenetzt. Auch noch nach dreitägiger Säurebehandlung trat in keiner von den

genannten Flüssigkeiten Aufhellung ein. Erst nach 5 Tagen hellten sich die Glaspulver in Mischungen von Chloroform + Amylalkohol nach ca. 30 Minuten auf. Solche aufgehellte Splitter des Glaspulvers 1,4713 zeigten in einer Mischung von Chlороform + Amylalkohol erst bei 1,442 das Hervortreten der stärker lichtbrechenden Zone, während beim Glas 1,445 diese Erscheinung schon bei 1,435 auftrat.

Ein mit Säure behandelter Glassplitter wird also derart verändert, daß er verschiedene Lösungsmittel wie ein Schwamm in sich aufnehmen kann. Bei entsprechendem Trocknen gibt der Splitter die Flüssigkeit wieder ab und verhält sich bei neuerlicher Prüfung wie zuerst. Man kann daher an einem Präparat bei zwischengeschaltetem Trocknen nacheinander alle drei Brechungsexponenten mit den drei verschiedenen Immersionsmischungen feststellen.

Vašíček [8] erzeugte auf Glas durch Behandlung mit Schwefelsäure künstlich Oberflächenschichten, deren Lichtbrechung, polarimetrisch gemessen, sich als niedriger brechend erwies als das ursprüngliche Glas, was mit unseren Beobachtungen über die Säurewirkung auf Glas übereinstimmt. Bei der Bestimmung des Brechungsindex mit Hilfe der Immersionsmethode erwiesen sich die Glassplitter aber nur in den ersten Minuten als niedriger brechend, nach erfolgter Aufhellung infolge schwammartigen Aufsaugens der Einbettungsflüssigkeit steigt der Brechungsindex über den ursprünglichen des Glaspulvers.

Die Veränderungen des Glases durch die Verwitterung stellen einen Quellungsvorgang [9] dar, zu dem sekundär die Wirkung von Kohlensäure tritt. Das aufgenommene Wasser wird erst bei höheren Temperaturen abgegeben. Über die Lichtbrechung der durch Verwitterung entstandenen Außenschicht von Glas ist nichts bekannt. Wir fanden die Außenschicht mit oder ohne Trocknen der Glassplitter höher brechend als die ursprünglichen Pulver. Da wir aber mit der Immersionsmethode arbeiteten ist jedoch eine Täuschung nicht ausgeschlossen. Es könnte auch hier wie bei der Säurewirkung eine niedriger brechende Schicht durch Aufsaugen der umgebenden Flüssigkeit sekundär höher brechend werden.

Zum Vergleich untersuchten wir auch das am niedrigsten brechende Glas der Skala von Linck und Köhler [10], die wir bei unseren ersten Versuchen zur Bestimmung geschmolzener organischer Substanzen verwendet hatten [11]. Das Glas 1,4645 der Skala von Linck und Köhler zeigte die gleiche Oberflächenveränderung in Form einer stärker lichtbrechenden Randzone, wie sie oben beschrieben wurde.

Für die vier aus unserer Skala ausgeschiedenen Gläser konnte durch das Entgegenkommen des Jenaer Glaswerkes teilweise Ersatz gefunden werden. An Stelle des Glases 1,4791 wurde „Duranglas“ herangezogen, das eine besonders hohe Wetterfestigkeit aufweist. Zu-

dem liegt der Brechungsexponent dieses Glases mit 1,4840 günstiger zwischen den beiden benachbarten Gläsern als der des ausgeschalteten Glases. Die beiden Gläser 1,4655 und 1,4713 wurden durch ein wetterfestes Glas mit dem Brechungsexponenten 1,4683 ersetzt. Da die beiden ausgeschiedenen Gläser ohnehin nahe beisammen lagen, entsteht durch die vorgenommene Änderung keine allzu große Lücke. Störend ist hingegen bisweilen die Lücke, die sich durch den Wegfall des Glases 1,4450 ergibt. Die beiden benachbarten Pulver sind Quarzglas mit 1,4584 und Flußspat mit 1,4339. Ein für diesen Zwischenraum geeignetes Glas von genügender Wetterfestigkeit ist nach unseren bisherigen Erfahrungen und nach den Mitteilungen des Jenaer Glaswerkes nicht zu finden. Trotz vieler Bemühungen gelang es uns auch nicht, eine andere brauchbare Substanz ausfindig zu machen. Wahrscheinlich wäre Strontiumfluorid geeignet, das nach Wulff und Heigl [12] im Flußsäurestrom gesintert wurde. Es war uns leider unmöglich, Strontiumfluorid in dieser Form zu beschaffen. Erwünscht wäre ferner ein Pulver mit einer um 0,01—0,02 niedrigeren Lichtbrechung als 1,4339 (Flußspat), weil von den bisher geprüften etwa 300 organischen Substanzen ungefähr 12 einen niedrigeren Brechungsexponenten als 1,4339 aufwiesen.

Als niedrigst brechendes Pulver wurde noch Kryolith mit 1,3400 in die Skala aufgenommen. Für geschmolzene organische Substanzen kommt dieser niedrige Index zwar nicht in Betracht. Er findet jedoch neuerdings Anwendung für die Bestimmung der Brechungsexponenten organischer Flüssigkeiten in der Mikroküvette von Fischer [13].

Die Skala besteht jetzt aus 23 Pulvern mit folgenden Brechungsexponenten:

1,3400	1,4683	1,5000	1,5301	1,5609	1,5898	1,6229	1,6593
1,4339	1,4840	1,5101	1,5400	1,5700	1,6010	1,6346	1,6718
1,4584	1,4937	1,5203	1,5502	1,5794	1,6128	1,6482	

Literaturverzeichnis.

1. Kofler, L. und Rueß, H., Chemie d. Erde 11, 590 (1938). — 2. Kofler, L., Angew. Chemie 51, 703 (1938). — 3. Thiene, H., Glas, II. Bd., Verlag G. Fischer, Jena 1939. — 4. Spangenberg, K., Z. Kristallogr. 57, 511 (1923). — 5. Kofler, A., Arch. Pharm. usw. 247, 462 (1937); 276, 70 (1938). — 6. Förster, F., Ber. dtsch. chem. Ges. 25, 2494 (1892), zit. nach H. Thiene; vgl. dort auch zahlreiche andere Autoren. — 7. Derselbe, Z. analyt. Chemie 33, 299 (1894). — 8. Vašiček, A., Kolloid-Z. 83, 288 (1939). — 9. Förster, F., Z. analyt. Chemie 33, 322 (1894). — 10. Linck, G. und Köhler, E., Chemie d. Erde 4, 458 (1931). — 11. Kofler, L., Mikrochemie 22, 241 (1937). — 12. Wulff, P. und Heigl, A., Z. Kristallogr. 77, 83 (1931). — 13. Fischer, R., Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta 28, 173 (1940).

Die Bestimmung wirksamer Oberflächen von Tonteilchen mit dem Übermikroskop.

Von W. Eitel und C. Schusterius.

Mit 7 Abbildungen im Text.

Die besondere Ausbildung von Tonsedimenten mit ihren hoch-dispersen Verteilungen von Kaolinit- und Montmorillonitmineralien (nur die ersteren sollen vorläufig berücksichtigt werden) macht es für den praktischen Bedarf des Sedimentpetrographen in der Bodenkunde oder auch in der Keramik erforderlich, auf zuverlässige Weise die absolute Oberflächenentwicklung messend zu erschließen. Bisher hatte man zu diesem Zweck nur indirekte Methoden heranziehen können, unter welchen die Sedimentationsanalyse [1] in ihrer quantitativen Ausbildung durch Sven Odén, C. W. Correns u. a. den wichtigsten Weg gewiesen hat. Eine Trennung der Tonsedimente in einzelne Kornfraktionen und deren quantitative, vor allem gravimetrische Bestimmung gibt über die Größenklassen der Teilchen von 1 mm bis 1 μ gut Aufschluß, besonders wenn man diese Fraktionen auch noch mineralogisch näher kennzeichnen kann, wie dies mit Hilfe des Polarisationsmikroskops oder der röntgenographischen Methode möglich ist. In neuerer Zeit hat man ferner durch Einführung quantitativer Trennungsverfahren mit Hilfe der Zentrifuge [2] und der Überzentrifuge [3] gelernt, auch Fraktionen herzustellen und gravimetrisch zur Vervollständigung des Bildes der Kornverteilung auszuwerten, die weit unter 1 μ Korndurchmesser gelegen sind, so z. B. bis 10 m μ herab. Eine Kontrolle der poly- oder monodispersen Natur einer solchen Fraktion gestaltete sich allerdings bisher sehr schwierig, da die einzelnen Teilchen nicht in ihrer Gestalt und Größe zu bestimmen waren; nur der röntgenographische Weg stand offen, um ihre mineralische Natur näher zu kennzeichnen.

Hier bedeutet es nun einen außerordentlichen Fortschritt, daß das Übermikroskop als neues erwünschtes Hilfsmittel die Möglichkeit eröffnet, auch bei allerfeinsten Tonsedimenten und ihren Fraktionen nicht nur eine sichere Kontrolle der mineralischen Natur der

einzelnen Körner durchzuführen, sondern auch quantitativ wertvolle Beiträge zur Kennzeichnung einer Fraktion nach der Oberflächenentwicklung zu vermitteln. An anderer Stelle [4] wurde bereits gezeigt, daß eine einzige gute übermikroskopische Aufnahme in einer Tonfraktion feiner als $0,3 \mu$ viele hundert Teilchen enthält, die bequem vermessen werden können, um alsdann aus den Durchmessern einen sicheren Anhalt für die wirksame Oberfläche der Fraktion zu geben. Ein solches Verfahren ist also geeignet, mit einer ganz anderen Gewißheit, als es bisher möglich gewesen ist, eine feine Tonfraktion zu beurteilen, und festzustellen, welche physikalisch-chemischen Eigenschaften sie zeigen wird; denn von der Oberflächenentwicklung bei den feinsten Teilchen hängen nicht nur die mechanischen Eigenschaften eines Tones ab, z. B. die Bildsamkeit usw., sondern vor allem auch die Adsorptionsfähigkeit.

Das in der erwähnten früheren Mitteilung, die nur einen vorläufigen Beitrag bedeuten konnte, angewandte Verfahren einer Auszählung und Ausmessung¹⁾ der Kaolinteilchen, z. B. eines Großalmeroder Glashafentons, führte zu einer statistischen Erfassung der vorkommenden Größenklassen der Teilchen durchmesser, wobei die Wahl der Größenklassen zweckmäßigerweise nach einem exponentiellen Maßstab [5] erfolgt; es ist im Prinzip dabei dem Ermessen des Experimentators überlassen, ob er dekadische oder Zweierpotenzfolgen wählt; die ersten werden z. B. von Atterberg und Correns bevorzugt, die letzteren von amerikanischen Autoren (in der erwähnten vorläufigen Mitteilung und im Nachstehenden sind Zweierpotenzen gewählt). Die Berechnung der Oberflächen der Teilchen geschieht alsdann aus den mittleren Teilchengrößen nach geometrischen Ansätzen, ebenso diejenige des Volumens der Fraktionen, welche damit ihre Gewichtsanteile und die üblichen mengenmäßigen Werte der Kornverteilungskurven wiedergibt, wenn auch unter vorläufigen Annahmen über die Dickenabmessung der Teilchen.

Das vordem geschilderte statistische Verfahren hat den großen praktischen Nachteil, daß es ungemein zeitraubend und für den Ausführenden ermüdend ist; das sehr reichhaltige Material, welches eine geeignete, scharfe übermikroskopische Aufnahme vermittelt, unterliegt bei der subjektiven Auswertung des positiven Papierbildes vor allem der Gefahr, daß einseitig die größeren, leicht sichtbaren Teilchen bevorzugt erscheinen, die feinsten Teilchen aber übersehen werden. Bei letzteren ermüdet die Aufmerksamkeit des Beobachters

¹⁾ Vgl. auch das statistische Verfahren bei der übermikroskopischen Bestimmung der Form und Größenverteilung von Goldkolloiden bei B. v. Borries und G. A. Kausche, Koll.Z. 90, 132—141 (1940).

bald, wenn sie, was normalerweise häufig vorkommen wird, nach vielen Hunderten zählen. Aus diesem Grunde ergab sich das Bedürfnis, an Stelle der statistischen Ermittlung von Teilchengrößen ein Verfahren zu setzen, welches direkt und möglichst auf selbsttätigem Wege, also nach Art eines Polarplanimeters, die Summe der Flächenanteile für die einzelnen Kornfraktionen ergibt. Es liegt der Gedanke nahe, die bei der Auswertung von Dünnschliffen in der Praxis der Gesteinskunde [6] oder z. B. der Zementuntersuchung [7] bewährten Integrationsverfahren für mikroskopische Präparate auf das übermikroskopische Bild zu übertragen.

Das Prinzip der heute üblichen Integrationsgeräte beruht auf dem besonders von Rosiwal ausgesprochenen Flächensatz [8]. Danach ist es erforderlich, über die gesamte Fläche des übermikroskopischen Bildes in gleichen Abständen Linien zu legen, und auf diesen die Strecken zu messen, welche von den betreffenden Mineralteilchen bedeckt werden (Indikatrixverfahren). Bei einer genügend großen Zahl von Einzelschnitten, sowie bei einer genügend großen Gesamtweglänge, ergibt sich alsdann aus dem prozentualen Anteil der durchfahrenen Strecken der prozentuale Flächenanteil der einzelnen Mineralarten, oder der Größenklassen usw.¹⁾; man wird also für jede zu kennzeichnende Kategorie gesondert die Weglängen bestimmen, welche sich beim Überfahren des Bildes als Querschnitte ergeben, was am einfachsten durch verschiedene Mikrometerbewegungen, wie es bei dem sechsspindeligen Mikrometerschrauben-Integrationstisch [9] der Firma E. Leitz, Wetzlar, geschieht, oder durch verschiedene Zählwerke, wie diese in dem durch Elektromotor betriebenen automatischen Integrationsgerät „Sigma“ der Firma R. Fueß (nach Angaben von F. K. Drescher-Kaden [10] eingebaut sind. Da das letztere bei den im Nachstehenden beschriebenen Untersuchungen ausschließlich benutzt worden ist, sei kurz auf die Art seiner Wirkungsweise eingegangen, unter besonderer Berücksichtigung der im übermikroskopischen Bild gegebenen Verhältnisse. Es ist uns dabei bewußt, daß die methodischen Ergebnisse der vorliegenden Mitteilung noch in vielem verbessert werden können; dennoch hielten wir diese bereits für prinzipiell interessant und wichtig genug, um schon jetzt der Fachwelt mitgeteilt werden zu können. Erst auf Grund eines später vorliegenden umfangreichen Erfahrungs-

¹⁾ Es besteht übrigens durchaus die Möglichkeit, auch bei Anwendung des Integrationsgeräts eine Zählung der Teilchen mit der Flächenmessung zu verbinden, wenn man auf sie prinzipiell Wert legen sollte; man braucht z. B. nur mit der Betätigung der Kontakttasten an den Zählwerken gleichzeitig ein weiteres Zählgerät anzuschließen, welches nach Art der bekannten Telephonzählern die Häufigkeit der Registrierungen verzeichnet.

stoffes wird man endgültig die praktische Brauchbarkeit des Verfahrens beurteilen können.

Das untersuchte übermikroskopische Präparat war eine polydisperse Fraktion von Großalmeroder Glashafenton, welche aus dem nach dem Atterbergschen Verfahren abgetrennten Anteil (mit Teilchen kleiner als 1μ) durch weitergehende Sedimentation gewonnen wurde und dann nur noch Teilchen unter $0,3 \mu$ Durchmesser enthielt. Von der in $0,01\text{-n}$ NH_4OH -Lösung nach der S. Odénschen „Normalmethode“ gewonnenen Suspension wurde in bekannter Weise ein

(III 131/40)

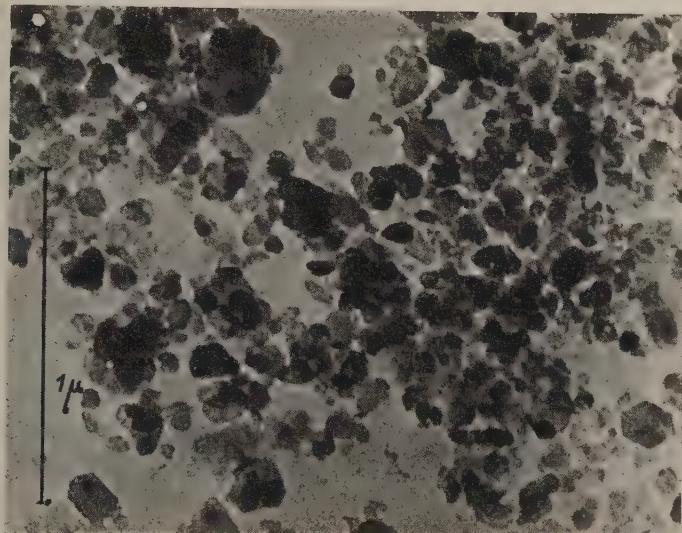


Abb. 1. Großalmeroder Glashafenton, Fraktion $<0,3 \mu$ Ø. Vergrößerter Ausschnitt der Originalaufnahme, elektronenoptisch 20000:1, Vergrößerung 43000:1.

übermikroskopisches Präparat auf feinster Kollodiumfolie hergestellt und im Übermikroskop photographisch aufgenommen. Die Originalaufnahme (Abb. 1¹), welche bei 20000 facher Vergrößerung ein sehr scharfes und zur direkten Auswertung nach der in der vorläufigen Mitteilung angegebenen Weise geeignetes Positiv auf Papier lieferte, wurde nach dieser wieder verkleinert, und zwar in eine Größe des Negativs, welche bequem in den Objektivtisch des Sig. Iagerätes paßte; am einfachsten verfährt man dabei so, daß man auf ein Normalfilmbild (etwa im Maßstab 1:3) verkleinert, welches eine feinkörnige Diapositivemulsion haben soll. Der Film wird also wie ein gewöhnlicher

¹) Es handelt sich um die gleiche Probe, die auch in der vorläufigen Mitteilung [4] über das statistische Auszählverfahren zugrunde lag.

Dünnschliff, am besten zwischen zwei Objektträgern in Gießener Format, auf den Kreuztisch T des Integrationsgerätes (Abb. 2) als Objekt O fest montiert, und kann nun mittels der Schrauben Q und R in der Tischebene eingestellt werden. Man beobachtet die Bewegung des Filmbildes bei schwacher Vergrößerung (10—15 fach) im Fadenkreuzokular; diese erfolgt durch den Elektromotor A, der die biegsame Welle W betätigt, die nun ihrerseits durch eine abnehmbare Kuppelung an die Kreuztischschraube R angeschlossen wird. Die Messung der Weglängen erfolgt durch Zählwerke, welche durch Druck einer der 6 bei S sichtbaren Schaltknöpfe in Gang gesetzt werden können, so-

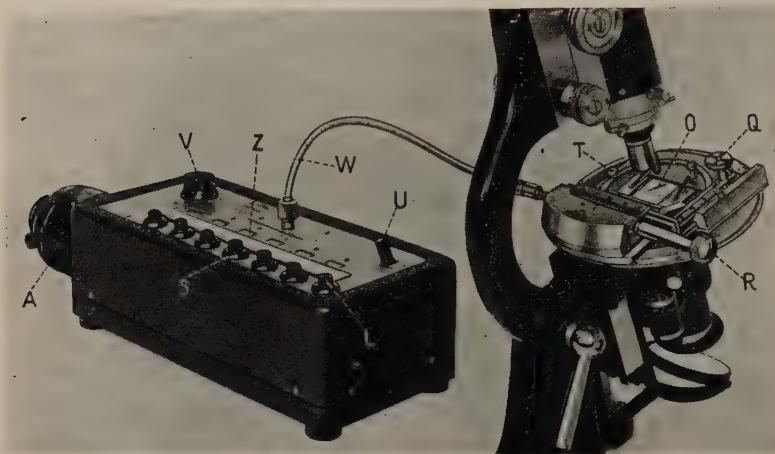


Abb. 2. Mikroskop mit der Fueßchen Integriervorrichtung „Sigma“ nach Drescher-Kaden.

bald eine Korngrenze im Fadenkreuz erscheint; umgekehrt wird das Zählwerk durch Loslassen des betreffenden Knopfes S im Augenblick des Durchgangs der zweiten Korngrenze ausgeschaltet. Die durchmessene Strecke kann auf 0,01 mm genau aus der Differenz der Anzeigen zu Beginn und Ende des Laufs des Werks direkt abgelesen werden. Durch die 6 voneinander unabhängigen Zählwerke kann man nun entweder, wie es meist üblich ist, verschiedene Mineralarten summierend registrieren oder, wie es im vorliegenden Fall geschehen ist, verschiedene Korngrößenklassen aufzeichnen. Sehr zweckmäßig ist an dem Sigmagerät weiterhin die Möglichkeit eines Wechsels der Bewegungsrichtung an dem Umschalter U, eine Leerlaufaste L für die Bewegung ohne Zählwerksbetätigung, und endlich die Möglichkeit, mit 4 verschiedenen Geschwindigkeiten zu arbeiten, jeweils durch Betätigung des Variationsschalters V.

Bei der Ausmessung des übermikroskopischen Bildes wurde eine Gesamtfläche von 19×19 mm auf dem Negativfilm durchfahren, und zwar in Abständen der Indikatrixlinien von 1 mm; diese Fläche von 361 mm^2 entspricht einer Gesamtweglänge von 361 mm, oder was dasselbe ist, von 36100 Einheiten der Zählwerke. Die Gesamtbedeckung des ausgemessenen Gesichtsfeldes mit Teilchen ergibt dann einen bestimmten Betrag für die entsprechende Weglänge, die sich aus dem prozentischen Anteil der einzelnen Größenklassen zusammensetzt, welche als Teil-Weglängen an den Zählwerken abgelesen werden. Zur Bestimmung dieser Teil-Weglängen wurde so verfahren, daß die Größen der im mikroskopischen Bild nacheinander erscheinenden Kaolinitkriställchen nach dem Augenmaß des Beobachters in 4 oder mehr Größenklassen eingeteilt werden, die im absoluten Maß den bereits in der vorläufigen eingangs erwähnten Mitteilung gewählten Klassen entsprechen; es sind dies die folgenden:

$>240 \text{ m}\mu$	$240-120 \text{ m}\mu$	$120-60 \text{ m}\mu$	$60-30 \text{ m}\mu$	$<30 \text{ m}\mu$
I	II	III	IV	V

Im vorliegenden Fall des Großalmeroder Tonpräparates zeigte es sich alsbald, wie bei der Auswertung des Positivbildes bereits erwähnt, daß die Klasse I eine so geringe statistische Häufigkeit besitzt, daß sie nicht von der Klasse II getrennt zu werden braucht. In der Tat ist bei der Indikatrixmethode die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen von I gerade in der Dimension größter Breite angefahren wird, wohl gering. Nach einiger Übung dürfte es für den Beobachter ein Leichtes sein, die Zugehörigkeit der Teilchen zu den 4 anderen Größenklassen mit Sicherheit zu beurteilen (vgl. u.).

Besondere Aufmerksamkeit verdient noch die Tatsache, daß in dem vorliegenden Fall wie auch bei den meisten sonst vorkommenden Tonen trotz der Odénschen Aufbereitung in $0,01 \text{ n} \cdot \text{Ammoniak}$ -lösung die Dispersion zu Primärteilchen nicht völlig ideal sein kann; es zeigen sich vielmehr immer wieder Sekundärteilchen, welche durch einen Zusammenhalt einiger Primärteilchen zustande kommen. Es ist nun ein ganz besonderer Vorteil der Integrationsmethode im angegebenen Sinne, daß man im übermikroskopischen Bilde auch derartige Sekundärteilchen, wie sie z. B. in Abb. 3 abgebildet sind, nach ihrem Aufbau aus kleineren Individuen bestimmen kann. Jedes einzelne Blättchen, dessen Gestalt ja deutlich zu erkennen ist, kann nunmehr auch in seiner kennzeichnenden Größenklasse angerechnet werden. Dadurch ergibt sich ein der Wirklichkeit weit besser entsprechendes Bild der Größenverteilung, als wenn man ein solches Aggregat, wie dies bisher allein möglich war, als ein einziges größeres

Teilchen in Rechnung setzte. Es kann als ein sehr eindrucksvoller Erfolg der Übermikroskopie betrachtet werden, daß man nunmehr auch über die Sekundärteilchen in ihrem komplexen Gefüge bestimmtere Aussagen machen kann¹⁾.

(III 170/40)

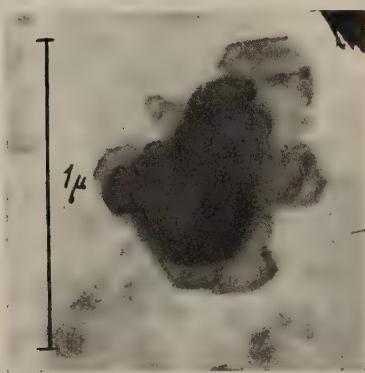


Abb. 3. Sekundärteilchen von Kaolinit aus dem Großalmeroder Glashafenton, elektronenoptisch 20000:1, Vergrößerung 40000:1.

Wie groß der Unterschied bei Berücksichtigung dieser Tatsache gegenüber einer Vernachlässigung der Beteiligung der Primärteilchen bei ihrem Aufbau werden kann, sollen die nachstehenden Zahlenbeispiele zeigen.

Zunächst wurde das Filmbild in der Weise ausgemessen, daß immer nur die Korngrenzen der einzelnen allein liegenden Teilchen eingestellt wurden, so daß die übereinander liegenden Teilchen nicht berücksichtigt wurden. Auf diese Weise ergaben sich folgende Zahlenwerte bei Ablesung der Zählwerke:

	Klasse I + II	III	IV	V	Gesamtweglänge
(1a)	1844	4657	6262	1354	$14117 = 141,17 \text{ mm}$

Zur Kontrolle wurde, während die erste Messung in der Querrichtung erfolgte, eine zweite Zählung vorgenommen, bei der das Filmbild um 90° gedreht war; das Ergebnis stimmt innerhalb der Fehlergrenzen recht gut zu dem vorstehend angegebenen:

	Klasse I + II	III	IV	V	Gesamtweglänge
(1b)	1866	4680	7019	912	$14475 = 144,75 \text{ mm}$

Zählt man nunmehr (in zwei zueinander senkrechten Richtungen) auch die Individuen mit, welche in den größeren Sekundärteilchen enthalten oder auf diesen gelagert sind, entweder in unregelmäßiger, mehr zufälliger Anordnung, wie es die Regel ist, oder in Sonderfällen auch durch kristallographisch orientierte Parallellagerung, wovon Abb. 3 ein gutes Bild vermittelt, so ist das Ergebnis einer solchen Auszählung ein wesentlich anderes:

¹⁾ Es soll hierbei nicht näher diskutiert werden, ob ein „Sekundärteilchen“ durch Koagulationsvorgänge aus zufällig miteinander abgeschiedenen Teilchen oder durch Wachstum parallel orientierter Individuen bereits bei der Bildung der Kristalle zustande gekommen ist (s. u.); im Endeffekt für die Zählung bedeuten diese Möglichkeiten dennoch das Gleiche.

(2) Klasse I + II	III	IV	V	Gesamtweglänge
a) 4259	6040	5843	2583	18725 = 187,25 mm
b) 3571	7525	6773	2333	20203 = 202,03 ,,

Zur Veranschaulichung dieser wichtigen Ergebnisse sei in der Abb. 4 dargestellt, wie die Weglänge der einzelnen Größenklassen, welche der anteiligen wirksamen Oberflächenentwicklung proportional ist, mit der mittleren Teilchengröße zusammenhängt; die Bedeutung der angegebenen Kurven entspricht den oben wiedergegebenen Zählungsreihen. Die Weglängen können auch ohne weiteres in absolute Flächenmaße umgerechnet werden, wenn man berücksichtigt, daß bei gegebener

Vergrößerung des übermikroskopischen Bildes (im vorliegenden Fall war der Film auf eine Linearvergrößerung 6910:1 gebracht worden) 691 Einheiten des Zählwerks = 6,91 mm gerade 1μ entsprachen. Demnach entspricht die Gesamtweglänge des vorliegenden Gesichtsfeldes $19 \times 19 \text{ mm}^2$ einem ausgewerteten Ge-

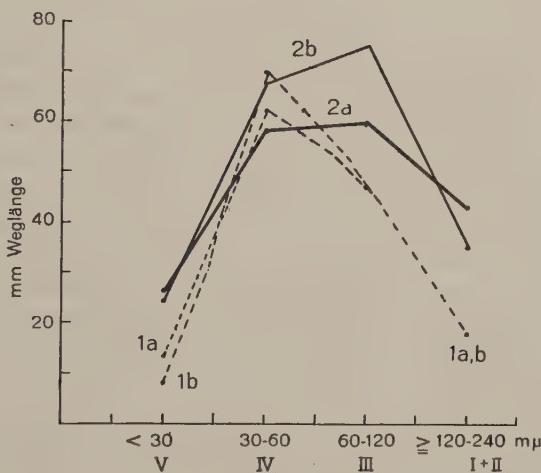


Abb. 4. Teilweglängen der einzelnen Fraktionen.
= 361 mm^2 einem ausgewerteten Gesichtsfeld von $7,5 \mu^2$. Die prozentischen Anteile der aus den Zählungen sich ergebenden Oberflächengrößen sind demnach die folgenden:

Klasse I + II		III	IV	V	Gesamtbelegung des Gesichtsfeldes
Auszählung	%	%	%	%	%
(1 a)	13,1	33,0	44,3	9,6	37,6
(1 b)	12,9	32,3	48,5	6,3	39,0
(2 a)	22,7	32,3	31,2	13,8	52,2
(2 b)	17,7	37,3	33,5	11,5	56,2

Diese Zahlenwerte sind sehr lehrreich vor allem in der Hinsicht, daß die Berücksichtigung der Sekundärteilchen erheblich den pro-

zentischen Betrag der Bedeckung des Gesichtsfeldes verschiebt (von 37—39% auf 52—56%); es kommt darin zum Ausdruck, wie erheblich der Fehler der Beurteilung der absoluten Flächenentwicklung eines Tones bei Vernachlässigung der Aufteilung der Sekundärteilchen werden muß. Ein unmittelbarer Vergleich der prozentischen Relativzahlen zeigt weiterhin, daß besonders die größeren Teilchen der Klassen I, II und III zur Bildung von Sekundärteilchen neigen, auch die feinsten der Klasse V häufiger auf ihnen vorkommen, während die mittleren Teilchen der Klasse IV in ihrer absoluten Zahl kaum verändert erscheinen, so daß ihr prozentischer Anteil bei Auszählung auch der Sekundärteilchen abnimmt. Die Zählungen der Reihen (1a) und (1b) sowie (2a) und (2b) sind untereinander auch bezüglich der Streuungen sehr lehrreich, welche offenbar durch persönlichen Fehler¹⁾, d. h. durch die verschiedene Einordnung der Teilchen in die Größenklassen entstanden sind. Es ist begreiflich, daß der Beobachter einer weitgehenden Übung bedarf, um die Grenzen zwischen den Größenklassen zu beherrschen; eine einfache Hilfsvorrichtung bestehend in einem besonders gearteten Okular-Netzmikrometer ist vielleicht geeignet, diese Aufgabe zu erleichtern, und die Beurteilung der Teilchen nach ihrer Zugehörigkeit zu den Größenklassen zu verschärfen, womit ein weiterer Fortschritt in der Durchführung der quantitativen übermikroskopischen Sedimentationsanalyse wird erzielt werden können.

Weiterhin sind die anteiligen Weglängen auf die absoluten Flächenanteile umzurechnen. Die Größe des Gesamtgesichtsfeldes, welches der Auszählung zugrunde lag, betrug $7.50 \mu^2$, so daß aus den relativen Werten obiger Zusammenstellung ohne weiteres die gesuchten Flächenbeträge zu berechnen sind. Die absoluten Flächengrößen, welche dabei das Integrationsverfahren liefert, sind auch im Vergleich zu den aus der Einzelvermessung nach einer Durchmesserstatistik erhaltenen sehr charakteristisch verschieden; bezeichnen wir die in der eingangs erwähnten vorläufigen Mitteilung [4] erhaltenen absoluten Flächengrößen (als einfache Grundflächen gerechnet) durch die Meßreihe (3), so ist folgende Zusammenstellung lehrreich:

(Tabelle s. S. 331.)

Aus ihr geht zunächst deutlich hervor, daß die Gesamtfläche der Teilchen bei der einfachen Durchmesserstatistik zu niedrig bestimmt

¹⁾ Zur Prüfung der Reproduzierbarkeit der Messungen wurden des öfteren in der gleichen Richtung die Zählungen wiederholt; es ergab sich im allgemeinen eine gute Übereinstimmung bei mehrmaligem Überfahren der gleichen Indikatrixlinien; auch verschiedene Beobachter fanden im wesentlichen übereinstimmende Zählungswerte. Der Hauptfehler beruht dagegen in der Einschätzung der Größenklassen (s. u.).

Größenklasse I + II	III	IV	V	Gesamtfläche	
	μ^2	μ^2	μ^2	μ^2	
(1 a)	0,37	0,93	1,25	0,27	2,82
(1 b)	0,37	0,94	1,43	0,18	2,92
(2 a)	0,89	1,26	1,22	0,54	3,91
(2 b)	0,75	1,57	1,41	0,49	4,22
Mittel aus					
(1 a) und (1 b)	0,37	0,94	1,34	0,22	2,87
(2 a) und (2 b)	0,82	1,41	1,32	0,52	4,07
(3)	0,65	1,27	0,48	0,10	2,51

wird; auch ist die sehr erhebliche Zunahme der Gesamtfläche bei Berücksichtigung der Sekundärteilchen, Reihe (2) gegenüber Reihe (1), offenbar. Interessant ist ferner die Tatsache, daß bezüglich der großen

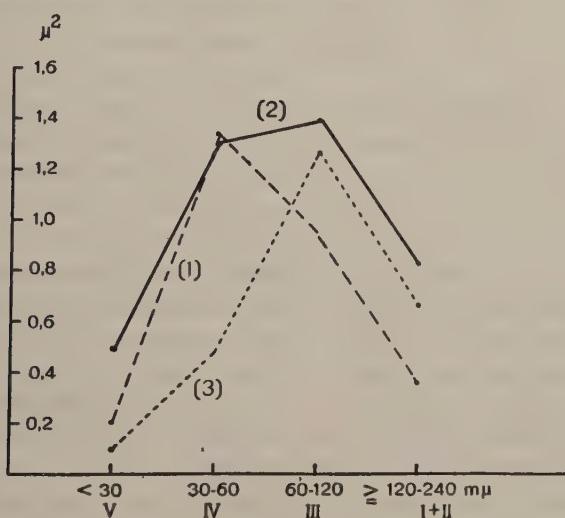


Abb. 5. Vergleich der Flächenwerte nach dem Integrationsverfahren ohne (1) und mit (2) Berücksichtigung der Sekundärteilchen, sowie nach der Berechnung aus der Durchmesserstatistik (3).

Teilchen der Klassen I—III die Messung bei der Durchmesserstatistik gegenüber der Integrationsmethode ohne Berücksichtigung der Sekundärteilchen zu hoch ausfiel, und daß bei den feineren Teilchen die Größenklassen IV und V die letztere Methode zu ganz wesentlich höheren Zahlenwerten führt. In einem Vergleich der Mittelwerte bei graphischer Darstellung (Abb. 5) tritt anschaulich des weiteren hervor, wie die Berücksichtigung der Sekundärteilchen in bezug auf die Teilchen der Klasse IV kaum etwas verändert, wohl

aber die Zahl der Teilchen III und V erheblich zunimmt, da diese vorzugsweise am Aufbau der Sekundärteilchen beteiligt sind bzw. auf diesen aufliegen. Gegenüber der früher gezeigten Auswertung von Papierpositiven bedeuten diese Ergebnisse einen wesentlichen Fortschritt, nicht nur in der erheblichen Erhöhung der Sicherheit der Einschätzung der Teilchen nach Größenklassen, sondern auch in der wesentlich besseren Erkennungsmöglichkeit gerade der feinsten Teilchen, die für die kolloidchemischen Eigenschaften besonders wichtig sind. Die Zahl der sich deutlich zeigenden Teilchen ist eine ungleich größere, als sie bei noch so gewissenhafter Beurteilung des Positivbildes erkannt werden können. Außerdem ist die direkte Angabe von Flächengrößen im Zählungsergebnis weit zuverlässiger als die umständliche Umrechnung der Teilchengrößen auf Oberflächenwerte. Dazu kommt noch die Willkürlichkeit, welche durch die Umrechnung der statistisch gefundenen mittleren Durchmesser auf Äquivalentflächen nach rein geometrischen Gesichtspunkten bei dem früheren Verfahren eingeführt wurde, was bei der Integrationsmethode fortfällt.

Zusammenfassend kann man aus diesen Vergleichen den Schluß ziehen, daß das Integrationsverfahren in bezug auf Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Durchmesserstatistik erheblich überlegen ist; das Auge des Beobachters erfaßt bei letzterer wohl die größeren Teilchen ausreichend, versagt aber völlig bei den feinen Teilchen. Bei der großen Bedeutung der Sekundärteilchen für die Eigenschaften eines derartig polydispersen Tones wie des vorliegenden wird man bei der Integrationsmethode wiederum dem Verfahren gemäß Reihe (2) den Vorzug geben müssen. Für die Beurteilung der Genauigkeit des ganzen Verfahrens erscheint uns maßgeblich, daß die Genauigkeit der Gesamtoberfläche nicht von der Genauigkeit der Einschätzung der Teilchen in die Größenklassen abhängt.

In gleicher Weise wie bei der Positivmethode ist allerdings eine Beurteilung der Dicke der Teilchen, auch beim Integrationsverfahren naturgemäß nicht möglich; es bleibt die prinzipielle Schwierigkeit bestehen, daß ohne Annahmen bestimmter Art, z. B. über das Verhältnis der Dicke der Täfelchen zu ihrem Durchmesser, keine Umrechnung der Oberflächenwerte auf Volumen- und Gewichtsanteile der Fraktionen möglich ist. Die Annahme eines solchen Verhältnisses zu 1:10 ist willkürlich, wenn auch angenähert wohl zutreffend; es bleibt künftiger Arbeit vorbehalten, auch darüber im übermikroskopischen Bilde quantitativ zuverlässige Einsicht zu gewinnen. Um wenigstens im vorliegenden Fall des Großalmeroder Glashafentonens eine ungefähre Vorstellung der Mengenanteile der Fraktionen zu gewinnen, wurde entsprechend wie in der vorläufigen Mitteilung [4]

verfahren, d. h. unter Zugrundelegung des genannten Verhältnisses 1:10 wurden aus Reihe (2) die nachstehenden Volumina berechnet:

Klasse I + II	III	IV	V	Gesamt-volumen
Volumen in $10^6 \text{ m}\mu^3$	14,6	12,8	5,9	1,2
Prozentischer Anteil:	40,5	38,2	17,7	3,6

$33,5 \cdot 10^6 \text{ m}\mu^3$
100 %

Diese Volumenwerte vermitteln auch eine gute Vorstellung der Kornverteilung in der üblichen Darstellungsweise nach Mengenanteilen, mit welchen sie proportional sind; die oben angegebenen prozentischen Anteile der Größenklassen ergeben die Summenkurve, wie sie in Abb. 6 dargestellt ist. Es ist bemerkenswert, wie stetig dieser Verlauf erscheint, auch wenn er sich nur auf den kleinen Bereich bis $0,3 \mu$ Korndurchmesser erstreckt.

Für die Beurteilung des Tones nach seinem kolloidchemischen Verhalten sind die Flächenwerte nach der Integrationsmethode unmittelbar anschaulich; man kann aus ihnen naturgemäß ohne weiteres auch die absolute Gesamtfläche der adsorptiv wirksamen Teilchen berechnen, wenn man die genannten Zahlen verdoppelt, also auf eine tafelige Ausbildung der Kriställchen oben und unten bezieht. Die Berücksichtigung der prismatischen Seitenflächen ist in erster Näherung leicht zu vernachlässigen, machen diese doch nur $1/5$ des Zahlenwertes aus.

Der Großalmeroder Glashafenton ist ein eindrucksvolles Beispiel für einen Ton, der in seiner feinsten Fraktion durchaus monomineralisch zusammengesetzt ist, d. h. nur aus einer Mineralart, in diesem Fall aus Kaolinit besteht. Es ist auf Grund zahlreicher übermikroskopischer Erfahrungen, über die an anderer Stelle ausführlich zu berichten sein wird, nicht angängig, eine solche monomineralische Beschaffenheit in jedem Fall zu erwarten; im Gegenteil sind zahlreiche praktisch wichtige Tonvorkommen, wie dies auch schon röntgenographisch erwiesen worden ist, durch einen gleich-

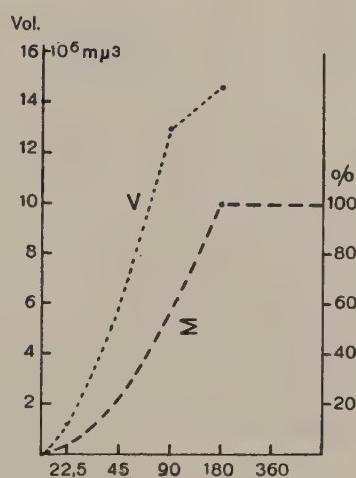


Abb. 6. Volumen (V)- und Summen (Σ)-Kurve.

zeitigen Gehalt an Montmorillonit gekennzeichnet, der sich im übermikroskopischen Bilde völlig anders als Kaolinit darstellt; während bei letzterem meist sehr schön ausgebildete Individuen von hexagonal oder trigonal begrenzten Kristallen vorkommen, ist der Montmorillonit nur in undeutlichen Aggregaten ausgebildet, die zu schleimartigen Gebilden oder Häuten im übermikroskopischen Präparat aufzrocknen, so daß man im Übermikroskop nur undeutlich geformte Massen erkennt.

Abb. 7 gibt dafür ein eindrucksvolles Beispiel im Fraustädter Ton, für welchen G. Keppeler [11] durch andere Methoden bereits einen wesentlichen Gehalt an Montmorillonit neben Kaolinit nachgewiesen hat. Im Prinzip ist es durchaus möglich, den prozentischen Anteil beider Mineralarten am Aufbau des Tones nach der Integrationsmethode im übermikroskopischen Bilde zu bestimmen, allerdings nur der Oberfläche nach, da für den Montmorillonit heute noch jeder Anhaltspunkt für die Beurteilung

(C 381/40)

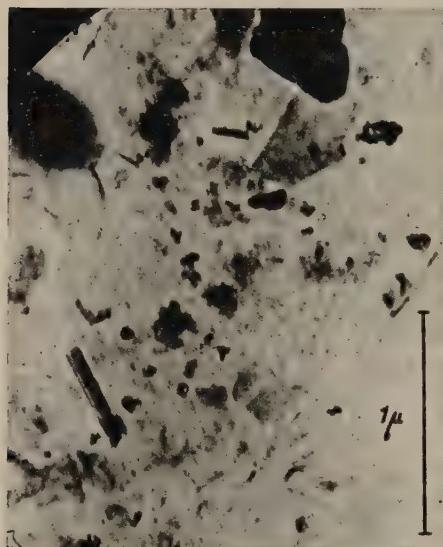


Abb. 7. Fraustädter Ton, Fraktion
 $< 2 \mu \text{ Ø}$, elektronenoptisch 29000:1.

der Dicke seiner Aggregate fehlt. Es wird Aufgabe einer später erscheinenden Mitteilung sein, diese Eigenart des Montmorillonits und seine Kennzeichen im übermikroskopischen Bilde näher zu betrachten und die Möglichkeit zu erörtern, Montmorillonit und Kaolinit zu unterscheiden.

Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung, Berlin-Dahlem, Laboratorium für Elektronenoptik der Siemens & Halske-Aktiengesellschaft, Berlin-Siemensstadt.

Literaturverzeichnis.

1. S. dazu vor allem C. W. Correns, *Die Entstehung der Gesteine*, Berlin 1939, S. 150ff.; methodisch besonders wichtig die Arbeit von Correns und W. Schott, *Koll.-Z.* 61, 68—80 (1932); *Naturwiss.* 24, 117—124 (1936).

2. F. v. Wolff und W. Jäger, Die mechanische Phasenanalyse, in: Abderhaldens Handb. d. biol. Arbeitsmethod. X, 995—1022 (1930); F. V. v. Hahn, Dispersoidanalyse, Dresden u. Leipzig 1928, S. 336 ff.
 3. F. H. Norton und S. Speil, J. Amer. Ceram. Soc. 21, 367—370 (1938); R. H. Bray, R. E. Grim und P. F. Kerr, Bull. Soc. Geol. Amer. 46, 1909 (1935); K. Jasmund, Chemie der Erde XII, 508 ff. (1940); die mathematischen Grundlagen s. bei E. A. Hauser u. C. E. Reed, J. Phys. Chem. 40, 1169—1183 (1936).
 4. Die Naturwiss. 28, 300—303 (1940).
 5. Vgl. C. W. Correns, Zbl. f. Min. 1934 A, 321—333.
 6. F. Rinne und Berek, Anleitg. z. opt. Untersuchungen mit dem Polarisationsmikroskop, Leipzig 1934, S. 220.
 7. O. E. Radczewski und H. E. Schwiete, Zement 1938, Nr. 17—19.
 8. H. Rosenbusch und E. A. Wülfing, Mikrosk. Physiographie d. Miner. u. Gesteine, 5. Aufl., Bd. I, Stuttgrat 1924, S. 442 ff.
 9. Vgl. R. E. Diepschlag, M. Zillgen und H. Poetter, Stahl und Eisen 52 II, 1156 (1932).
 10. F. K. Drescher-Kaden, Fortschr. d. Miner. 20, 37f. (1936).
 11. G. Keppeler und W. Wurth-Kriegel, Sprechs. 72, Nr. 34—41 (1939); Diss. Techn. Hochsch., Hannover 1939.
-

Ein mecklenburgischer Glaukonitsandstein.

Von **H. Schumann**, Göttingen.

Mit 5 Abbildungen im Text.

Inhaltsübersicht: Einleitung. — Petrographische Beschreibung des Scherbelsteins. — Schlußfolgerungen aus den mikroskopischen Beobachtungen. — Chemische Analyse des Scherbelsteins. — Zusammenfassung. — Literatur.

Einleitung.

Zu den Mineralen, welche ausschließlich in Sedimenten auftreten, gehört auch der Glaukonit. Wenn auch seit langem bekannt und beschrieben, sind seine Bildungsbedingungen doch in mancher Hinsicht noch ungeklärt. Das hängt großenteils damit zusammen, daß glaukonithaltige Gesteine, obwohl geologisch sehr viele Vorkommen bekannt waren, ebenso wie die meisten anderen Sedimente verhältnismäßig spät und wenig zahlreich — gemessen an der Literatur der Eruptive — genauer petrographisch beschrieben wurden. Es ist daher durchaus notwendig, auf diesem Gebiete noch Beobachtungsmaterial zu sammeln.

Auf Exkursionen, die ich von Rostock aus in die Diedrichshäger Berge bei Arendsee-Brunshaupten (jetzt Kühlungsborn genannt) unternahm, lernte ich ein Gestein kennen, das reichlich Glaukonit führt und bei dessen mikroskopischer Untersuchung ich mehrere interessante Einzelheiten feststellen konnte. Es soll daher im Nachfolgenden eine nähere Beschreibung dieses Gesteins gegeben werden.

Die Diedrichshäger Berge gehören zu den ganz wenigen Stellen des Mecklenburgischen Flachlandes, an denen präglaziale Gesteine nicht als Geschiebe, sondern in zusammenhängenden Massen — also anstehend — vorkommen. Über die Ausdehnung, Tektonik und zeitliche Einordnung der Gesteine hat vor kurzem K. Lemcke [1] einen eingehenden Bericht veröffentlicht. Er fordert darin selbst zu einer genaueren petrographischen Beschreibung des dort auftretenden Materials auf (l. c. S. 7).

Besonders interessant schien mir darunter der sog. „Scherbelstein“. Herr Lemcke hatte die Freundlichkeit mir auf einem gemeinsamen Ausflug zwei besonders gute Aufschlüsse zu zeigen: am Ostrand der langgestreckten Tongrube der Ziegelei Kühlungsborn und am Wege von Bastorf nach Kühlungsborn etwa 2 km ostwärts von Bastorf (vgl. Lemcke, l. c., S. 42 u. 29). Von diesen Fundpunkten stammt in der Hauptsache das Material für meine Untersuchungen.

Petrographische Beschreibung des Scherbelsteins.

Das Gestein erscheint makroskopisch betrachtet feinkörnig, kompakt, von grünlichgrauer Farbe, mit stark braunen Verwitterungsringen. Es zeigt meist einen regellos fleckigen Wechsel

zwischen etwas dunkleren, härteren und helleren, mehr zerreiblichen Partien. Die ersteren gleichen mit ihrem ausgesprochen splitterigen Bruch einem dichten Quarzit. Die Grenzen zwischen beiden Texturen sind ziemlich scharf. Schuppen von lichtem Glimmer sind bereits mit freiem Auge überall im Gestein zu erkennen. Bei etwa zehnfacher

Lupenvergrößerung sieht man dicht und gleichmäßig verteilt allenthalben dunkelgrüne bis bräunliche Körnchen von Glaukonit. Die helleren Partien zeichnen sich durch eine deutliche Porosität aus. Mit verdünnter Salszsäure reagiert das Gestein nicht.

Unter dem Mikroskop erkennt man folgende drei Hauptkomponenten: Quarz, Glaukonit, und ein dichtes Grundgewebe.

Abb. 1 lässt sehr deutlich die Struktur erkennen. Quarz und Glaukonit liegen als einzelne Körner gleichmäßig verteilt in der dichten Grundmasse.

Die Quarzkörper schwanken nicht sehr in bezug auf Größe. Der Durchmesser der Querschnitte reicht von 0,003 bis 0,11 mm. Die



Abb. 1. Scherbelstein; Bastorf. Weiß: Quarzkörner, schwarz: Glaukonit, grau: Grundgewebe.
Vergr. 100 fach.

Hauptmasse hat Durchmesser von 0,026—0,066 mm mit einem Maximum bei 0,045. Die relative (weil ja nur im Dünnschliff gemessene) Korngrößenverteilung zeigt Abb. 2. Sie ist berechnet aus 500 Messungen.

Wie aus Abb. 1 deutlich hervorgeht, sind die Quarze allgemein eckig begrenzte, nur wenig verrundete Splitter von mehr oder minder isometrischer Gestalt. Außer den üblichen Bläschen zeigen sich wenig Einschlüsse und sie sind kaum jemals undulös auslöschend.

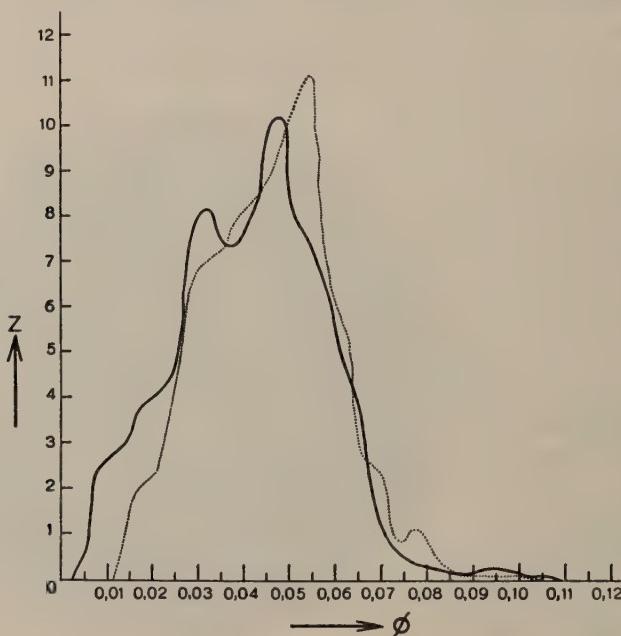


Abb. 2. Verteilungskurve der Querschnittsdurchmesser. Abszisse: Durchmesser in Millimetern. Ordinate: Kornzahl (Z) in Prozenten. Ausgezogene Kurve: Quarz. Punktierter Kurve: Glaukonit.

Die Glaukonitkörper sind zwar etwas stärker verrundet als die Quarze, aber nur selten weisen sie die sonst übliche eirunde Gestalt auf; zumeist sind auch sie unregelmäßig-eckige Fetzen (vgl. Abb. 1).

Auf Grund einer Vermessung von 500 Querschnitten wurde die punktierte Verteilungskurve der Abb. 2 gezeichnet. Man darf sie nicht mit absoluten Korngrößenkurven vergleichen. Sie zeigt jedoch erstens die Grenzen des Korngrößenbereiches: es sind die gleichen wie bei Quarz. Zweitens sieht man beim Vergleich mit der in gleicher Weise aufgenommenen Quarzkurve, daß hier das Maximum bei etwas höherem Korndurchmesser liegt; wie überhaupt die ganze Kurve gegenüber der Quarzkurve etwas nach rechts verschoben erscheint. Bei gleichen

Transportbedingungen könnte man also auf ein dem Quarz gegenüber etwas geringeres spezifisches Gewicht schließen.

Die Farbe des Glaukonits wurde nach der Skala von Wilhelm Ostwald¹⁾ bei einer Schliffdicke von 0,025 im Tageslicht als laubgrün 23, Nr. 19, Farbkreis n g, Reinheit VI. bestimmt. Die Farbe schwankt natürlich etwas und geht einerseits in helleres Grün (laubgrün 24, Nr. 24, Farbkreis pe, Reinheit X.), andererseits in bräunliche bis braune Töne über. Die mittels der Immersionsmethode in Pulverpräparaten bestimmte Lichtbrechung der deutlich grünen Körner sinkt nicht unter 1,61. Die obere Grenze liegt bei 1,626. Als bester Mittelwert wurde gefunden: 1,618. Je mehr die Körner zu bräunlichen Farbtönen hinüberneigen, desto geringer ist ihre Lichtbrechung. Bei deutlich braunen Körnern liegt sie wesentlich unter der hier genannten

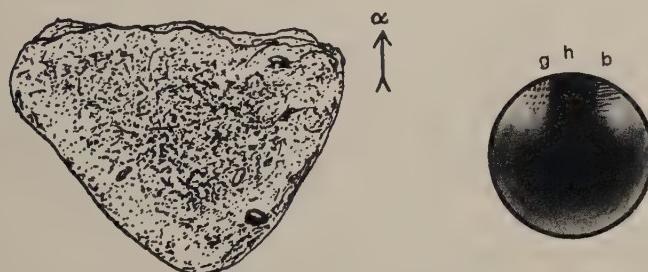


Abb. 3. Glaukonitkorn mit deutlicher optischer Orientierung. h = homodromes Ende, g = gelb, b = blau (bei eingeschobenem Gipsblättchen).

Grenze (1,60). Zwischen gekreuzten Nicols sieht man, daß die Glaukonitkügelchen aus einzelnen Fasern bzw. Schuppen, die wirr durcheinander liegen, aufgebaut sind. Der Durchmesser der einzelnen Partikel schwankt ziemlich stark, erreicht jedoch nur ausnahmsweise Längen bis zu 0,005 mm. Nach der Interferenzfarbe solcher größerer Fasern läßt sich die Doppelbrechung beurteilen. Sie dürfte größtenteils derjenigen der Chlorite entsprechen, also bei etwa 0,01 liegen. Obwohl nun, wie eben angedeutet, die Glaukonitkörner wirrfaserige, also quasiisotrope Aggregate zu bilden scheinen, konnte jedoch seltsamerweise an einer ganzen Reihe von ihnen deutliche optische Anisotropie festgestellt werden. Solche Körner fallen zunächst dadurch auf, daß sie mehr oder minder stark pleochroitisch sind. Die Farbe geht von dem beschriebenen Laubgrün in ein mehr gelbliches Grün über. Mit Hilfe des Gipsblättchens kann man sich leicht überzeugen, daß eine α' - und eine γ' -Richtung zu unterscheiden

¹⁾ Farbnormen nach Wilhelm Ostwald, in 28 Nummern (Farbkreis ca bis pn) zu je 24 Ziffern (neue Zählung). Verlag Unesma, Leipzig.

sind. Eine sehr wichtige Feststellung gelang dann weiter im konvergenten Licht: Diese Körner zeigen das konoskopische Bild einachsiger Minerale mit deutlich negativen Charakter! Ein Beispiel zeigt die Abb. 3.

Dieses Korn ist also offenbar bereits in Auflösung begriffen. Es beginnt in Einzelfasern oder Schuppen zu zerfallen; aber die Orientierung der Einzelteile gegeneinander ist — wohl namentlich im Zentrum — noch im wesentlichen erhalten.

Natürlich sind die Interferenzbilder manchmal recht undeutlich. Es gibt eben alle Übergänge zu den konoskopisch indifferenten Körnern. Gelegentlich haben die Foraminiferen und Spongiennadeln Glaukonitfüllung. Ist die schuppige Struktur deutlich zu erkennen, so kann man beobachten, wie sich die Schüppchen mit γ in Längsrichtung flach an die Innenwand der hohlen Nadeln legen. Häufig sind jedoch die Nadeln mit Grundmasse erfüllt. Andererseits zeigen manche Nadeln eine scheinbar strukturlose, hellgrüne Füllung.

In der im Dünnschliff schwach gelblichbraunen, sehr feinkörnigen Grundmasse erkennt man hier und da Reste organischer Struktur: Spongiennadeln und Teile von Foraminiferenschalen. Ein Bruchstück einer solchen Nadel ist in Abb. 1 rechts oben zu sehen. Die einzelnen Körnchen der Grundmasse, deren Durchmesser wenige Tausendstel Millimeter nicht überschreiten, sind schwer voneinander zu trennen. Ihre Umrisse verschwimmen gegeneinander. (Winzige, bräunliche Erzpartikel sind gleichmäßig durch die ganze Masse zerstreut.) Die Lichtbrechung ist wesentlich niedriger als die des Kanadabalsams. Im Gesteinspulver konnte sie bestimmt werden: $n = 1,48$. Stellenweise erweckt sie zwischen gekreuzten Nikols den gleichen Eindruck, wie vulkanische Gläser mit Mikrolithen. Sie ist also teilweise optisch isotrop. Auch die Spongiennadeln sind einfachbrechend und haben eine Lichtbrechung unter Kanadabalsam.

Mit abnehmender Häufigkeit treten ferner auf: Farblose Schuppen von Muskowit, ebenfalls in der Größe der Quarzkörper. Sie haben recht kleine Achsenwinkel: $2V \sim -25^\circ$; $\gamma = 1,587 \pm 0,003$. Feinste Splitter finden sich — wie auch von Quarz und den übrigen Mineralen — in schwer schätzbarer Menge in der Grundmasse.

Seltener sieht man grüne Biotit-Schuppen. Sie zeigen einen starken Pleochroismus. In Schnitten $\perp \beta$ wurde bei einer Schliffdicke von 0,025 beobachtet: γ laubgrün 23, Nr. 19 ng, Reinheit VI. und 22, Nr. 25 pg, Reinheit VIII; also genau das gleiche, wie für die Glaukonitkörper. Für α wurde beobachtet: laubgrün 24, Nr. 2, Farbkreis ea, Reinheit IV., bzw. gelb 2, Nr. 17, nc, Reinheit X. (Die Lichtbrechung für γ wurde — wieder an isolierten Blättchen — im Mittel zu 1,624 gefunden.) Es kommen jedoch auch Körper mit deutlich braunem

Farbton vor. An solchen wurden Werte für γ bei 1,63, — also ein wenig höher — gefunden. Das konoskopische Bild ist meist deutlich einachsig negativ. Nur in einem einzigen Fall wurde ein kleiner Achsenwinkel ($\sim 10^\circ$) beobachtet. Die maximale Doppelbrechung kann mit 0,032 angegeben werden. Demnach wäre $\alpha = 1,592$. Die Bestimmung gerade der Doppelbrechung ist einerseits besonders wichtig, um zwischen grünem Biotit und Chlorit unterscheiden zu können (bei Chloriten erreicht die Doppelbrechung nie den Wert 0,025; meist ist sie unter 0,015). Die Doppelbrechung der Biotite sinkt i. a. nicht unter 0,030), andererseits aber war es in diesem besonderen Fall schwierig, brauchbare Werte zu erhalten. Das Haupthindernis dafür lag außer in der Kleinheit in der sehr geringen Zahl der Blättchen. In einem

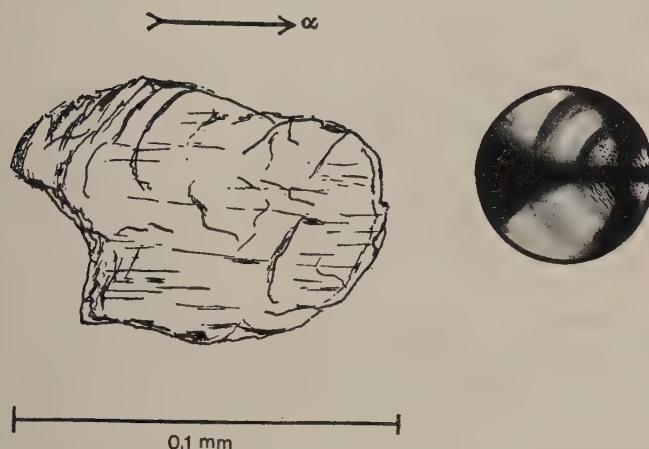


Abb. 4. Grüner Biotit mit Spaltrissen senkrecht zur Hauptspaltbarkeit.

Dünnschliff von 2 cm^2 Fläche fanden sich etwa 30—40 grüne Biotite. Für die Bestimmung von $\gamma - \alpha$ benötigt man jedoch Schnitte, die genau senkrecht N getroffen sind. Mir standen in drei Dünnschliffen drei derartige Fälle zur Verfügung! Ich habe daraufhin eine Methode ausgearbeitet, welche es gestattet, auch Schnitte mit Neigungen zwischen 40 und 90° gegen c — die Biotite erwiesen sich wie oben erwähnt als einachsig — für die Bestimmung zu verwenden. Bereits aus den Angaben über die Lichtbrechung muß man schließen, daß die Biotite in ihren optischen Konstanten variieren. Es ist daher besonders wichtig, sich auch bei der Doppelbrechung auf mehrere Durchschnitte zu beziehen. Die Messung ergab, daß diese in weiteren Grenzen schwankt, als durch die unvermeidlichen Bestimmungsfehler zu erwarten wäre. Es ist daraus auf (primären oder durch verschiedene Zersetzungssgrad hervorgerufenen) verschiedenen Chemismus

zu schließen. Die angewandte Methode und die damit erhaltenen Werte sind in einer besonderen Arbeit dargestellt¹⁾.

Die Spaltbarkeit ist meist sehr scharf entwickelt. Manchmal ist sie jedoch in Schnitten, wo sie der Lage nach gut sichtbar sein sollte, undeutlich ausgebildet. Sehr auffallend ist das gelegentliche Auftreten einer zweiten Spaltbarkeit.

Abb. 4 zeigt diese Erscheinung sehr deutlich. Das beigegebene Interferenzbild erläutert die räumliche Orientierung. Das Blättchen ist schwach nach rechts geneigt. An der linken Seite erkennt man die Spuren der Hauptspaltbarkeit. Die zweite Spaltbarkeit steht senkrecht zu dieser (und zur Zeichenebene).

Ihre Spuren verlaufen daher von links nach rechts. Die optische Achse verläuft also in dieser Spaltebene. Durch Beobachtung mit dem Drehtisch habe ich mich überzeugt, daß tatsächlich beide Spaltebenen reell sind. Auch an den tiefgrünen Biotitkörnern aus dem (ebenfalls eozänen)



Abb. 5. Zersetzes Biotitkorn aus dem Glaukonitsand von Gielow, etwas schräg zur Hauptspaltbarkeit getroffen. Senkrecht stehend: zweite Spaltbarkeit.

Grünsand von Gielow (Meckl.) konnte ich das Auftreten einer derartigen zweiten Teilbarkeitsebene beobachten (s. Abb. 5).

Daraus geht hervor, daß es sich hier um keine nur vereinzelte bzw. an ein lokales Biotitvorkommen geknüpfte Erscheinung handelt. Der Lage nach könnte diese Ebene der (010) entsprechen, von der seit langem [2] bekannt ist, daß parallel zu ihr eine untergeordnete Spaltbarkeit auftritt. Ganz allgemein machen sich ähnliche Unstetigkeiten in der Kohäsion bei mechanischer Beanspruchung geltend: die bekannten Druck- und Schlagfiguren. Daß auch chemischer Angriff die innerhalb der Hauptnetzebene (001) vorhandenen Richtungen geringerer Festigkeit sichtbar machen kann, hat M. Mehmel [3] bei seinen Versuchen über künstliche Verwitterung am Biotit beobachtet. Es scheint mir daher sehr wahrscheinlich, daß das Auftreten der beschriebenen zweiten Spaltbarkeit ebenfalls eine Folge chemischer

¹⁾ H. Schumann, Die Bestimmung der maximalen Doppelbrechung einachsiger Minerale in schiefen Schnitten. Siehe S. 353 in diesem Zeitschriftenband.

Einwirkung bei der natürlichen Verwitterung ist. Manchmal sind die Biotite aufgeblättert und die Spalten sind von neugebildetem Quarz erfüllt. Sie ähneln dann den „Ziehharmonikaformen“) die Galliher [4] beschreibt.

Sehr vereinzelt sieht man Bruchstücke von Mikroklin mit typischer Gitterung und etwas häufiger Plagioklas. In Schnitten mit bestimmter Orientierung konnte der Anorthitgehalt als bei 20% liegend festgestellt werden. (Schwankungen zwischen 15 und 30%). Bemerkenswert ist, daß grüne Biotitschuppen sich als Einschlüsse bzw. in enger Verwachsung mit größeren Körnern von Quarz, Mikroklin und Oligoklas finden. Da in denselben Körnern gleichzeitig auch Muskowitblättchen vorkommen, gehört auch dieses Mineral zur nämlichen Gruppe.

Hellbraune opake Erzpartikel z. T. von der Größe der Quarze sind sehr zahlreich. Akzessorisch treten auf: Zirkon, Apatit, Rutil, Turmalin und Hämatit. Der makroskopisch beobachtete (S. 337) Unterschied in der Struktur zeigt sich mikroskopisch nur in der verschiedenen Helligkeit der Grundmasse: dunkle Partien zeigen bräunliche, helle hingegen grauweiße Färbung (weniger Limonitpartikel?). Schichtung läßt sich mikroskopisch nicht feststellen, doch sind flecken- oder streifenweise dunkle Grundmassepartien von geringer Ausdehnung fast ohne Quarz- und Glaukoniteinlagerung vorhanden.

Um für die Berechnung der chemischen Analyse eine Grundlage zu haben, wurden zwei Schlitte mit Hilfe des Integrationstisches von Leitz vermessen: Es wurden dabei folgende Werte gefunden: Quarz 28 Vol.-%, Glaukonit 8%, Grundmasse 60%, Glimmer 1%, übrige Minerale 3%.

Schlußfolgerungen aus den mikroskopischen Beobachtungen.

Die geringe Lichtbrechung und fehlende Doppelbrechung der organischen Skelettbestandteile (wohl hauptsächlich Reste von Spongién, vielleicht auch von Diatomeen) und eines Teils der Grundmasse weisen darauf hin, daß es sich hier nicht um Quarz, sondern um Opalsubstanz handelt. Vermutlich ist die Opalsubstanz der Grundmasse aus dem feinsten Zerreibsel solcher Skelettbestandteile hervorgegangen.

Daraus, daß der grüne Biotit sich als Einschluß von Oligoklas, Mikroklin und Quarz findet, wird man schließen dürfen, daß er in einem Granit oder Granitgneis beheimatet war. Auch das Zusammenvorkommen mit Muskowit paßt zu dieser Annahme. Das schließt natürlich nicht aus, daß er zwischendurch schon einmal in einem anderen Sediment gesteckt hat.

Die Gleichheit von Lichtbrechung und Farbe bei Glaukonit und grünem Biotit einerseits, die Übergänge, die zwischen ihrem optischen Verhalten andererseits bestehen — der grüne Biotit zeigt ein normales konoskopisches Interferenzbild, der typische Glaukonit nur Aggregatpolarisation —, können wohl nur so gedeutet werden, daß der Glaukonit mindestens z. T. eine Pseudomorphose des Biotites ist. Damit stimmt es überein, daß die Körner meist keine kugel- oder eirunde Gestalt haben, sondern mehr blättchenförmig sind; manchmal mit Andeutung einer Spaltbarkeit. Zu gleichen Ergebnissen kam E. W. Galliher bei der Untersuchung von rezentem Glaukonitschlamm der Monterey Bay [4, 5].

Schwieriger ist die Frage zu beantworten, wann die Umwandlung des Biotit in Glaukonit stattgefunden haben mag. Wenn man den Vorgang des Sedimentierens, an den sich derjenige der Verfestigung anschließt, als Ausgangspunkt wählt, könnte man in Analogie zur Terminologie anderer Gesteinsgruppen die Veränderungen, welche sich am Sedimentmaterial vollziehen einteilen in prä-, para- und post-sedimentäre. Präsedimentäre Vergrünung der Biotite ist eine allgemein bekannte Erscheinung; in Graniten, vulkanischen Gesteinen, kristallinen Schiefern usw. sind die Biotite häufig vergrünt; aber die für die Glaukonite bezeichnende Umbildung zu rundlichen Aggregaten fehlt. Diese muß also im sedimentären Zyklus erfolgt sein: während des Transportes oder bei der Ablagerung. Es kommt wahrscheinlich beides vor. Im vorliegenden Falle scheint es sich um eine parasedimentäre Umwandlung zu handeln. Man müßte sie sich also in ähnlicher Weise vorstellen, wie sie von E. W. Galliher [4] beschrieben wurde. Dieser Autor stellte fest, daß in der Monterey-Bay (Kalifornien) der aus dem Detritus von Graniten stammende braunschwarze Biotit des Küstenschlammes mit zunehmender Entfernung vom Ufer schrittweise folgende Veränderungen erleidet: 1. In chemischer Hinsicht: Verlust an K und Aufnahme von H_2O . 2. In bezug auf seine physikalischen Eigenschaften: Änderung der Farbe von Braun über Dunkelgrün zu Gelbgrün. Anschwellen in Richtung senkrecht (001), dadurch Verlust der Blättchenform. Zuletzt spongiöses Aussehen.

Das Auftreten weiterer Spaltflächen bei der Zersetzung des Biotits unterstützt die in der genannten Arbeit ausgesprochene Ansicht, daß winzige Glaukonitsplitter in Foraminiferenschalen eindringen können und deren Füllung ergeben; denn wenn die zweite Trennungsfläche senkrecht zur Hauptspaltbarkeit steht, kommen beim Zerfall Fasern zustande. Solche können leichter durch die Poren eindringen als Schuppen und auch ganz allgemein ist die Entstehung der Faseraggregate, als welche die Glaukonitklümpchen in der Regel erscheinen, dadurch verständlicher. Die feinsten Fasern bleiben sicher lange in

Schweben und werden ebenso wie feinste Teile der Grundmasse durch die im Wasser stets vorhandene Konvektion an die Foraminiferenschalen herangebracht. Sind deren Öffnungen nun für ein Eindringen groß genug, dann ist die Füllung auf diesem Wege leicht erklärbar.

Sehr bemerkenswert erscheint mir auch die Beobachtung von Galliher, daß in stärker bewegten Teilen des Beckens, Glaukonit sich nicht findet. Das kann zwei Ursachen haben. Entweder es stellen sich die für die Umwandlung des Biotit notwendigen chemischen Bedingungen nicht ein, oder wenn diese zeitweise zustande kommen, wird durch die stärkere Bewegung der Zusammenhang zwischen den einzelnen Fasern, in welche jedes Biotitkorn zerfällt, völlig gelöst und diese als feinste Trübe abgeschlämmt. Sie liefern dann vermutlich einen Beitrag zur „Glimmerkomponente“ der Grundmasse weiterer Sedimente. Ein Vorgang der zu ihrer neuerlichen Ansammlung führen würde, wäre wohl höchstens auf dem oben angedeuteten Weg über Foraminiferenschalen zu suchen. Eine ähnliche Rolle wie letztere können hohle Spongiennadeln spielen. Auch in ihnen sammeln sich wie in jenen Glaukonitfasern. Es darf jedoch nicht übersehen werden, daß die feine Trübe nicht nur aus Glaukonit bestehen kann. Die Füllung vieler Nadeln besteht in der Tat einfach aus Grundmasse. Nur in manchen Fällen besteht sie größtenteils aus größeren Glaukonitschuppen. Daß sich diese randlich der Wandung parallel legen (S. 5), ist eine Erscheinung, die man auch bei anderem Füllmaterial findet. Anlässlich der Untersuchung von Proben rezenter Tiefseesedimente des Atlantischen Ozeans ([6], S. 181), die auch teilweise Glaukonit führen, beobachtete ich, daß die meist aus Quarz, Muskowit und Erz bestehende Füllung der Foraminiferen an der inneren Grenze der Schale eine eng anliegende, dicht gefügte Schicht bildete, während der mittlere Teil oft locker oder gar leer war.

Homogene grüne Füllung ist vielleicht so zu erklären, daß hier nur allerfeinstes Material eindringen konnte. Dieses braucht dann nicht ausschließlich aus Glaukonit zu bestehen; dieser bildet gewissermaßen nur den Farbstoff der im übrigen z. B. Quarz, Opal, Muskowit ... enthaltenden Masse.

A. Hadding kommt bei seinen Betrachtungen ([7], S. 51) über den chemischen Charakter des Raumes, in dem sich Glaukonitbildung vollzieht, zu dem Schluß, daß „the glauconite was formed in an indifferent or slightly reducing environment“. Galliher [4] stellte fest, daß die Umwandlung des Biotites in der Monterey-Bay in sulfidreicher Umgebung, die durch Schwefelbakterien zustande kommt, geschehe. Ich habe, da Biotit durch alkalische Medien leicht angegriffen wird, Pulver von zwei verschiedenen braunen Biotitarten (aus dem Pegmatit der Königsalm in Niederdonau und aus einem Tonalit

vom Adamellogebiet) in gelbes Schwefelammonium eingetragen und durch vier Wochen darin belassen. Nach der genannten Zeit waren die Biotite äußerlich tief grün geworden. Unter dem Mikroskop (Einfüllungsmittel: Glyzerin) zeigte sich, daß die einzelnen Biotitblättchen dünne Überzüge einer grünen Verbindung erhalten hatten. Selbständige kleine Fetzen solcher Überzüge zeigten grasgrüne Farbe, schwache Aggregatpolarisation und wesentlich höhere Lichtbrechung als das Glyzerin. Sie gleichen außerordentlich glaukonitischem Material namentlich auch dadurch, daß sie aggregatartig sind. Mit Wasser läßt sich die grüne Verbindung leicht auswaschen und im Filtrat konnte Ferroeisen in großer Menge nachgewiesen werden. Welcher Art die dabei auftretende Eisenverbindung ist, läßt sich nicht ohne ausführliche chemische Untersuchung sagen. Bei der Zerstörung des Biotit durch das alkalische Medium gehen vermutlich alle Bestandteile — nicht nur das Eisen — in Lösung. Es könnte Kieselsäureferrohydroxyd entstehen, das tiefgrüne Färbung besitzt, oder es könnte sich auch Fe_2S_3 gebildet haben, von dem seit langem bekannt ist¹⁾, daß es bei Verdünnung „grüne Kolloidlösungen“ von bisher nicht näher untersuchter Konstitution bildet. In ähnlicher Weise zeigten Versuche, die M. Mehmel [3] mit $1/1$ n Natronlauge an Biotiten anstellte, daß sich auf deren Oberfläche dünne, dunkelgrüne Überzüge bildeten. Für die Frage der Umbildung des Biotit ist gerade das durch die beschriebenen Oberflächenschichten bewiesene räumliche Beisammenbleiben der chemischen Bestandteile trotz des stattfindenden Gitterzerfalls des Biotit wichtig. Auf den primären ionaren Zerfall folgt im gleichen Raum ein Aufbau neuer, allerdings nicht in größerem Ausmaß geordneter Bausteine aus den gleichen Elementen. Wir haben zunächst keinen Anhalt dafür, daß nicht auch Kieselsäure, Magnesium, Aluminium und Alkali in den Oberflächenschichten vorhanden wären. Ist dies aber der Fall und treten unter natürlichen Verhältnissen im „black mud environment“ (Galliher) ähnliche Bedingungen auf, dann könnte man sich leicht vorstellen, daß dort, wo ein großes Biotitblättchen in unmittelbarer Nähe einer Foraminiferenschale oder einer Spongiennadel liegt, das sicherlich relativ leicht bewegliche Oberflächenmaterial in jene eindringen könnte und darin später zu Glaukonit umkristallisiert. Das würde die oft völlig homogene (= ohne Aggregatstruktur) Glaukonitfüllung von Schalen mit nur ganz winzigen Öffnungen erklären.

Wenn man als Ausgangsmaterial für Glaukonitbildung Biotit annimmt, muß dieser also gelegentlich in Sandsteinen bzw. Mergeln in der gleichen Menge vorkommen, wie dies vom Glaukonit bekannt

¹⁾ Siehe z. B. R. Abegg, Handb. d. anorg. Chemie, Bd. IV B 3^a, S. 300 und 873.

ist. (In unserem Falle also 8 Vol.-%). Leider gibt es in der Literatur nur sehr wenig Angaben über die Mengenverhältnisse der Mineralbestandteile in Sedimenten. Unter den Sandsteinen, welche J. Kuhl ([8], S. 209) vermessen hat, finden sich zwei mit 4 bzw. 6% Biotit¹⁾. Weit häufiger wird ein bedeutender Gehalt an Chlorit angegeben. (Bei Kuhl bis zu 12%). Es ist zu bedenken, daß die Unterscheidung zwischen Chlorit und vergrünem Biotit schwierig ist, so daß vielleicht oft auch ein beträchtlicher Teil des als Chlorit bezeichneten Materials zum Biotit zu schlagen wäre.

Der vorstehend beschriebene Weg ist nur einer von den möglichen Wegen der Glaukonitentstehung. Es muß durchaus nicht immer Biotit sein, welcher das Ausgangsmaterial bildet. K. Hummel ([9], S. 61f.) betont, daß sehr verschiedene Eisensilikate das Material für die Glaukonitbildung liefern könnten. Außerdem können die zur Bildung von Glaukonit führenden Reaktionen sehr verschieden sein, worauf u. a. F. W. Clarke in seinem zusammenfassenden Werk hinweist ([10], S. 520). Daher kommt es auch, daß die chemischen Analysen von Glaukoniten in sehr weiten Grenzen schwanken. Desto aussichtsloser erscheint es, den Chemismus dieses Minerals, wie dies in anderen Fällen möglich ist, nach optischen Daten zu beurteilen. Wegen der sehr geringen Korngröße des Glaukonits war eine Isolierung durch Aussuchen nicht durchführbar. Auch eine Trennung mit Hilfe von schweren Flüssigkeiten oder dergl. erschien aussichtslos, da sich das spezifische Gewicht des Glaukonits nicht erheblich von dem des Quarz unterscheidet. Um aber wenigstens näherungsweise seine Zusammensetzung erschließen und gleichzeitig den übrigen Mineralbestand überprüfen zu können, habe ich eine chemische Analyse des Gesteins ausgeführt, die im folgenden Abschnitt wiedergegeben ist.

Chemische Analyse des Scherbelsteins.

Die nachstehende Analyse²⁾ des Scherbelsteins vom Aufschluß zwischen Bastorf-Brunshaupten zeigt dem rein silikatischen Charakter des Gesteins entsprechend als praktisch einzige Säure SiO_2 . Da das Gestein sehr viel Quarz, eine hauptsächlich aus Quarz und Opalsubstanz bestehende Grundmasse und im übrigen noch SiO_2 -reiche Silikate enthält, ist die Prozentzahl an SiO_2 sehr hoch. Aus der kleinen Al_2O_3 -Zahl ersieht man sofort, daß die Menge an Alumosilikaten nicht groß sein kann. Verhältnismäßig hoch sind die Werte für Gesamteisen und für Wasser. Besonders auffallend ist die sehr hohe Zahl für H_2O —110°, die bei grobem Pulver ungefähr gleich groß ist wie bei

¹⁾ Nr. 1 und 3 seiner Tabelle IV.

²⁾ Alle Zahlen beziehen sich auf bei 110° getrocknete Substanz.

	Gew.-%	Mol.-Quotienten × 10 000
SiO ₂	87,34	14 542
TiO ₂	0,33	52
Al ₂ O ₃	3,56	349
Fe ₂ O ₃	3,51	220
FeO	0,32	45
MnO	0,01	1
MgO	0,63	156
CaO	0,43	77
BaO	Sp.	—
Na ₂ O	0,30	48
K ₂ O	1,41	150
H ₂ O+	1,62	899
P ₂ O ₅	0,04	3
CO ₂	0,14	32
S	0,10	31
	99,74	
H ₂ O—	3,44	s = 2,439 (20° C)

feinem. Bei der Berechnung des Mineralbestandes aus der Analyse wurde die Quarzmenge des mikroskopischen Befundes eingesetzt. Für den Glaukonit ergibt sich auf Grund der vorhandenen Gewichtsprozente FeO und Al₂O₃ im Rahmen der von Haddings ([7], S. 127) gegebenen allgemeinen Formel die folgende theoretische Zusammensetzung:

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	K ₂ O	H ₂ O
51,7	13,0	14,0	3,0	3,4	9,1	5,8 %

Der Glaukonit würde also etwa demjenigen von Ontica gleichfalls bei Hadding ([7], S. 124, Nr. 54) angegebenen sehr ähnlich sein; ferner auch — wenn man vom Verhältnis Al₂O₃:Fe₂O₃ absieht — drei weiteren kürzlich von J. J. Takahashi ([11], S. 504) veröffentlichten Vorkommen aus Japan. Die auf dieser Grundlage berechnete Menge des Glaukonit in Gewichtsprozenten [9, 31] kommt der durch Ausmessen im Dünnschliff gefundenen [8] sehr nahe. Das übrige Aluminium und Kalium wurde auf Muskowit, Mikroklin und Oligoklas verrechnet. Der Albitgehalt des Letzteren ergibt sich aus der kleinen Menge an Natrium, der Anorthitgehalt nach Maßgabe des vorhandenen Calciums zu 25%, was mit der mikroskopischen Beobachtung (s. S. 343) gut stimmt. Im einzelnen ergibt die Berechnung folgende Mengen an Feldspat: Mikroklin 0,78, Plagioklas (An 25) 3,36 Gew.-%. Restliches Fe₂O₃, MgO sowie die in ganz kleiner Menge vorhandenen Verbindungen wie MnO, P₂O₅, CO₂ sind als Erz bzw. als Akzessorien in der Grund-

masse fein verteilt anzunehmen. Das gleiche gilt für einen Teil des Muskowit und der Feldspate. Die optische Messung kann eben nur die Körner über $\sim 2\mu$ Größe erfassen. Der in Tab. 4 wiedergegebene Vergleich, der nach der optischen und der chemischen Methode gefundenen Gewichtsprozente weist daher im ersteren Falle etwas mehr Grundmasse auf. Es bleiben nun noch bei der Verrechnung übrig: 0,91% H_2O und 47,82% SiO_2 . Es ist schon im optischen Teil darauf hingewiesen worden, daß in der Grundmasse organogene Opalsubstanz stecken muß. Diese Annahme wird durch die folgende Berechnung ihres spezifischen Gewichtes weiterhin unterstützt.

Tabelle 4.

Vergleich der auf optischem und chemischem Wege ermittelten Mengenverhältnisse der Minerale.

Mineral	Optische Analyse				Chemische Analyse	
	Vol.-% (v)	spez. Gew. (s)	v × s	Gew.-%	Gew.-%	Vol.-%
Quarz . . .	28	2,65	74,2	30,4	30,40	28,0
Glaukonit .	8	2,60	20,8	8,5	9,31	8,7
Grundmasse	60	(2,30)	(138,0)	56,6	51,68	(56,0)
Muskowit .	1	2,83	2,8	1,2	3,66	3,1
Übrige . . .	3	2,7	8,1	3,3	4,69	4,2
Summe . . .	100		243,9	100,0	99,74	100,0

Tabelle 4 enthält in Spalte 1 die auf optischem Wege ermittelten Volumprozente (v) und in Spalte 2 die zugehörigen spezifischen Gewichte. Hadding fand, daß für fossile unzersetzte Glaukonite s etwa 2,8 ist ([7], S. 113). Aus dem S. 339 angegebenen Grunde und wegen des Vorhandenseins von zersetzttem (braunen) Claukonit wurde das spezifische Gewicht etwas niedriger (2,6) angesetzt. Die Summe der v·s muß das Hundertfache des spezifischen Gewichtes des Gesteins geben. Da alle s mit Ausnahme desjenigen der Grundmasse bekannt sind, kann das zu dieser gehörige v·s aus der Differenz bestimmt werden und aus dieser wieder bei bekanntem v das spezifische Gewicht. Es ergibt sich zu 2,30. (Diese indirekt gewonnenen Werte sind in Klammern gesetzt.) Geht man von den aus der chemischen Analyse gewonnenen Gewichtsprozenten aus, so erhält man durch Umrechnung auf die Summe 243,9 und nachfolgende Division mit dem spezifischen Gewicht — also auf dem umgekehrten Wege — wiederum Volumprozente. Diese stimmen mit den auf optischem Wege gewonnenen gut überein. Für das spezifische Gewicht der Grundmasse ergibt sich hier 2,25. Dieses niedrige spezifische Gewicht der Grundmasse bestätigt

die aus den optischen Verhältnissen gezogene Folgerung, daß ein Teil des SiO_2 als Opal vorhanden ist. Der nur aus freier SiO_2 und Wasser bestehende Teil der Grundmasse macht nach der chemischen Analyse 48 Gew.-% bzw. 54 Vol.-% aus. Für diesen also von Feldspat, Erz usw. befreiten Teil würde sich (in der gleichen Weise wie oben angegeben berechnet) ein spezifisches Gewicht von 2,20 ergeben. Die Angabe der Lichtbrechung des Opal (s. S. 340) ist recht unsicher, da sie ja an aggregierten Körnern bestimmte wurde. Immerhin darf man wohl soviel daraus schließen, daß es sich um ein höher brechendes also auch dichteres Glied der Opalreiche handelt. Genauere Angaben sind nicht möglich. Der Zusammenhang zwischen Lichtbrechung, Dichte und Wassergehalt der Opale ist, wie schon die große Streuung der Werte von J. Kokta [12] zeigt, nur ein sehr lockerer. N. L. Taliaferro [13] leugnete ganz entschieden, daß zwischen den drei genannten Größen eine Parallelität bestehe, welche ausreiche, aus der Bestimmung von einer von ihnen die beiden anderen zu erschließen; jedenfalls kann man dies nur innerhalb sehr weiter Grenzen tun. Setzt man in unserem Fall für $s\ 2,10-2,15$ ein, so kann man, da das Volum und spezifische Gewicht der Grundmasse bekannt ist, aus dem Verhältnis der spezifischen Gewichte von Quarz und Opal das Verhältnis ihrer Volumanteile in der Grundmasse berechnen. Man käme so zu 10—15 Vol.-% bzw. 8—13 Gew.-%. Für die Grundmasse stehen noch 0,55% H_2O zur Verfügung. Demnach hätte der Opal zwischen 7 und 4% H_2O . Das ist natürlich nur eine rohe Überschlagsrechnung, weil weder der Wassergehalt des Glaukonit, noch der des Muskowit und Limonit speziell bekannt ist. Immerhin ergeben sich so recht wahrscheinliche Werte und die Annahme, daß es sich hier um Opalsubstanz handelt erhält durch die Tatsache des relativ hohen Gehaltes an gebundenem Wasser in der Grundmasse eine weitere Stütze. Möglicherweise ist der Gehalt an gebundenem Wasser sogar noch höher, als hier angenommen. Opale geben bekanntermaßen oft merkliche Mengen ihres Wassers schon zwischen 80 und 90% ab. Das würde die auffallend hohe Zahl für H_2O erklären sowie die Gleichheit dieses Wertes für grobes und feines Pulver (S. 347).

Im Zusammenhang mit diesen Verhältnissen ist es interessant darauf hinzuweisen, daß, wie C. W. Correns [14] bei der Untersuchung von Lyditen feststellte, die Kieselsäure organischer Skelettteile im ammoniakalisch-reduzierenden Medium in Kieselgallerte übergeführt wird. Letztere kann zu Opal werden, der sich in manchen Lyditen tatsächlich noch findet. Auch ist es bezeichnend, daß dort ebenso wie hier im Scherbelstein Kalkspat ganz fehlt oder doch nur in geringer Menge und dann nicht als Kittsubstanz auftritt. Auch hier scheint also keine kalkschalenbildende Fauna vorhanden gewesen zu sein.

Die Analyse wurde nach den üblichen Methoden ausgeführt. Das Gesamteisen wurde nach Zimmermann-Reinhardt titriert, das Wasser nach dem Brush-Penfield-Verfahren bestimmt. Die Summe der Alkalien wurde als Sulfatsumme ausgewogen, das Kali vom Natrium mit H_2PtCl_6 getrennt.

Das spezifische Gewicht wurde wegen der Porosität des Gesteins am Analysenpulver im Pyknometer bestimmt. Als Flüssigkeit wurde einmal Wasser, ein anderes Mal Xylool verwendet. Das Mittel der ersten Messungen ergab: 2,425, das der zweiten 2,452. Daher wurde als Gesamtmittel 2,439 angenommen.

Zusammenfassung.

Es wird ein glaukonithaltiger Sandstein, der den Lokalnamen „Scherbelstein“ führt, makroskopisch und mikroskopisch beschrieben. Aus mikroskopischen und chemischen Daten geht hervor, daß die in dem Gestein vorhandenen Organismenreste (im wesentlichen Spongiennadeln) sowie ein Teil des die Grundmasse bildenden kieseligen Bindemittels aus opalartigem Material besteht. Die übrigen Mineralbestandteile entstammen wahrscheinlich dem Verwitterungsschutt eines Granitgebietes. Die Glaukonitkörper erweisen sich z. T. als Pseudomorphosen eines grünen Biotites, von dem bestimmbarer Reste noch im Gestein vorhanden sind. Das gegenseitige Mengenverhältnis der Bestandteile ließ sich in übereinstimmender Weise aus den optischen Messungen und aus der chemischen Analyse bestimmen. Aus letzterer wurde auch die ungefähre chemische Zusammensetzung des Glaukonit errechnet.

Sedimentpetrographisches Institut der Universität Göttingen.

Mai 1940.

Literaturverzeichnis.

1. K. Lemcke, Geologie und Tektonik der Diedrichshäger Berge bei Arendsee-Brunshaupten i. M. Mitt. aus d. Meckl. Geol. Landesanstalt Rostock, N. F. II, H. 46, 1—86 (1937). — 2. G. Tschermak, Die Glimmergruppe, I, Z. f. Kr. 2, 25 (1878). — 3. M. Mehmel, Ab- und Umbau am Biotit. Chemie der Erde XI, 307—332 (1938). — 4. E. W. Galliher, Glaukonite Genesis. Bull. Geol. Soc. Amer. 46, 1351—1366 (1936). — 5. Derselbe, Biotite-Glaukonite Transformation and associated Minerals. In: Recent marine sediments, by Parker D. Trask, London, Tomas Murby u. Co., 1939, S. 513—515. — 6. H. Schumann in: C. W. Correns, Die Sedimente des äquatorialen atlantischen Ozeans. Aus: Wissenschaftliche Ergebnisse der deutschen atlantischen Expedition auf dem Forschungs- und Vermessungsschiff „Meteor“ 1925—1927, Bd. III, Dritter Teil, Verlag Walter de Gruyter u. Co., Berlin und Leipzig 1937. — 7. A. Hadling, Glauconite and Glauconitic Rocks. Meddelanden från Lunds Geologiska

Mineralogiska Institution, Nr. 51 (1932). — 8. J. Kuhl, Beitrag zur Kenntnis der Trembowla-Sandsteine der Umgegend von Mogielnica (Östliches Kleinpolen). Bull. internat. de Acad. Pol. d. Sci. Math. Nat. Kl., Série A, Krakau 1930, S. 203 bis 246. — 9. K. Hummel, Die Entstehung eisenreicher Gesteine durch Halmyroyse. Geol. Rundsch. 13, 42—81, 97—136 (1922). — 10. F. W. Clarke, The Data of Geochemistry. USA. Geol. Surv. Bull. 770, Washington 1924. — 11. J. J. Takahashi, Synopsis of Glauconitisation. In: Recent marine sediments, by Parker D. Trask, London, Tomas Murby u. Co., 1939, S. 503—512. — 12. J. Kokta, (Über einige physikalisch-chemische Eigenschaften der Opale und ihre Beziehung zu den künstlich dargestellten Kieselsäuregelen.) Rozpravy II, Ar. Ces. Akad. 40, Nr. 21, Sep. 1—26, Praha 1930 (Tschechisch). Zitiert nach N. Jb. Min. 1931, I, 465. — 13. N. L. Taliaferro, Some properties of opal. Amer. J. Sci. 30 (5), 450—474 (1935). — 14. C. W. Correns, Beiträge zur Petrographie und Genesis der Lydite (Kieselschiefer). Mitt. d. Abt. f. Erz-, Salz- und Gesteinsmikroskopie, herausgegeben von der Preuß. Geol. Landesanstalt, Berlin 1924.

Die Bestimmung der maximalen Doppelbrechung einachsiger Minerale in schiefen Schnitten.

Von H. Schumann, Göttingen.

Mit 2 Abbildungen im Text.

Inhaltsübersicht: Einleitung. — Das Untersuchungsmaterial. — Bestimmung der maximalen Doppelbrechung in Schnitten $\parallel c$. — Bestimmung der maximalen Doppelbrechung in Schnitten $\angle c$. — Bestimmung der maximalen Doppelbrechung des grünen Biotits im Glaukonitsandstein. — Bestimmung der maximalen Doppelbrechung ohne genaue Kenntnis der Brechungsquotienten. — Zusammenfassung. — Literaturverzeichnis.

Einleitung.

Die direkte Bestimmung der maximalen Doppelbrechung von Mineralen in mikroskopischen Präparaten setzt voraus, daß Schnitte parallel zur Achse bzw. zur Achsenebene vorhanden sind. Liegen derartige spezielle Schnitte nicht vor, so kann eine Bestimmung noch mit Hilfe des Drehtisches auch an Körnern mit schräger Schnittlage vorgenommen werden. Es stehen hierzu genau ausgearbeitete Methoden zur Verfügung ([1], S. 100; [2], S. 61 ff.). Der Gangunterschied wird dabei in definierter Schräglage des Schliffes gemessen und der gewonnene Wert auf die in Richtung der Schliffnormale gemessene Dicke reduziert.

Ist das zu untersuchende Mineral optisch einachsig, dann vereinfachen sich die Verhältnisse so sehr, daß es möglich wird, die Hauptdoppelbrechung grundsätzlich an jedem Schnitt auch ohne Zuhilfenahme indirekter Methoden (vgl. [2], S. 66 f.) zu bestimmen. (Praktisch allerdings führen Abweichungen von mehr als 50° von der Richtung $\parallel c$ zu keinen sicheren Ergebnissen mehr.) Diese Bestimmungsmöglichkeit ist petrographisch besonders wichtig für die Minerale der Talk-, Chlorit- und Biotitgruppe; denn diese sind in optischer Hinsicht

einander sehr ähnlich, ein großer Teil von ihnen ist einachsig, sie unterscheiden sich aber voneinander gerade in bezug auf ihre Doppelbrechung. Ferner ist es bei diesen Mineralen leicht, mittels der Immersionsmethode an isolierten Blättchen ω zu bestimmen. Nach Ermittlung von $\varepsilon - \omega$ ist dann auch ε gegeben, das unmittelbar in solchen Fällen kaum gemessen werden kann. Es soll im folgenden gezeigt werden, wie derartige Bestimmungen — und zwar auch ohne Anwendung eines Drehtisches — durchgeführt werden können. Es müssen dabei vier Größen gemessen werden: der Gangunterschied des fraglichen Kornes, seine Dicke, die Neigung seiner optischen Achse gegen die Schliffnormale und der Brechungsquotient ω .

Das Untersuchungsmaterial.

Veranlassung zur Ausarbeitung dieser Methode gab die mikroskopische Untersuchung der Reste eines grünen Biotits in einem Glaukonitsandstein. Die ausführliche petrographische Beschreibung desselben geschah an anderer Stelle [3]. Die in dem genannten Sandstein vorhandenen Biotitschuppen waren recht klein (\varnothing bei 0,06 mm) und verhältnismäßig selten (etwa 10 bis 15 auf den Quadratzentimeter im Dünnschliff). Unter den 30 bis 40 Schüppchen in jedem Dünnschliff fand sich je eines genau $\parallel c$. Dabei wurde die Zahl der brauchbaren Bestimmungsschnitte noch dadurch herabgesetzt, daß in unmittelbarer Nähe jedes Biotitblättchens ein zur Dickenmessung geeignetes Quarzkorn liegen muß.

Zunächst wurde eine rein methodische Prüfung an einem Gestein durchgeführt, das sehr reich war an größeren Schuppen eines normalen Biotits. Ich verwandte dazu einen Granitgneis vom Speikbühel bei Mautern (Handstück Nr. 209). Der Dünnschliff war senkrecht zu der übrigens ziemlich deutlich ausgeprägten Schieferungsebene des Gesteins geführt; daher fanden sich darin mehrere Biotitquerschnitte genau parallel c . Es war deshalb möglich, die an Schnitten allgemeiner Lage gewonnenen Werte mit solchen der speziellen Lage zu vergleichen. Der Biotit erwies sich im übrigen als streng einachsig, optisch negativ. Pleochroismus: γ dunkelbraun, α gelblichweiß bei einer Schliffdicke von $\sim 0,02$ mm. Aus grobem Pulver wurden Körner im Durchmesser von 0,12 bis 0,06 ausgesiebt. Dieses Pulver wurde in Öl eingebettet und an den darin enthaltenen Biotitschuppen γ mittels der Immersionsmethode in der üblichen Weise bestimmt. Dabei wurde jedesmal durch Einstellen des konoskopischen Bildes kontrolliert, ob das fragliche Blättchen auch wirklich senkrecht zur optischen Achse im Präparat liege. γ ergab sich zu: $1,627 \pm 0,003$.

Bestimmung der maximalen Doppelbrechung in Schnitten $\parallel c.$

Im Dünnschliff wurden zunächst die Schnitte senkrecht zur Spaltbarkeit gemessen, da diese unmittelbar den gesuchten maximalen Gangunterschied geben. Man muß dabei sehr scharf aussuchen: nur Schnitte ganz genau senkrecht zur optischen Normalen geben richtige Werte. Als Kriterien für die Richtigkeit der Schnittlage können drei Beobachtungen herangezogen werden: 1. Die Spuren der Spaltrisse verschieben sich nicht beim Heben und Senken des Tubus. 2. Das verwaschene schwarze Kreuz des konoskopischen Bildes in Normalstellung verschwindet bei einer Tischdrehung von wenigen Graden aus dem Gesichtsfelde und 3. das Interferenzbild ist in der Regelstellung streng disymmetrisch. Diese letztere Erscheinung ist die wichtigste, weil gegen Lageabweichungen empfindlichste. Dabei braucht man in diesem besonderen Falle (einachsige Minerale) nur auf die Symmetrie in bezug auf die Horizontale¹⁾ zu achten. Liegen die Quadranten oben zu den unteren symmetrisch, so tun dies die Quadranten rechts zu links von selbst. Alle Beobachtungen geschahen mit einem Instrument der Firma Winkel. Optik: Ölimmersion 69 M., Okular 9×, Tubus 170 mm. Die Gangunterschiede wurden mit einem Quarzkompensator nach A. Ehringshaus gemessen. Wegen des durch die Telanlinsen der Winkelinstrumente erzeugten streng parallelen Strahlenganges in dem Teil des Tubus, in dem der Kompensator eingeschoben wird, stört dieser in Nullstellung selbst das konoskopische Interferenzbild nicht und kann daher dauernd im Tubus belassen werden, was gerade für die hier beschriebenen Messungen sehr günstig ist. Die für die Berechnung der Doppelbrechung nötige Dicke wurde jeweils an benachbarten — meist an mehreren um den Biotit herumliegenden und wenn möglich unmittelbar an ihn anstoßenden — Quarzkörnern, an denen der Granitgneis sehr reich war, bestimmt. Dabei ist zunächst im gewöhnlichen Licht bei etwas zugezogener Blende zu prüfen, ob Ober- und Unterseite des gewählten Quarzkornes gleichzeitig mit der Ober- und Unterseite des Biotitkernes scharf eingestellt erscheinen.

Hierauf bestimmt man die Neigung der optischen Achse des Quarzkornes entweder mit dem Drehtisch oder konoskopisch und den Gangunterschied mittels des Kompensators. Hieraus erhält man die Dicke (vgl. [1], S. 127/28; [4], S. 130/32), mit der man die Doppelbrechung des Biotit aus dem bei diesem gemessenen Gangunterschied berechnen kann. An fünf Schnitten, die den oben bezeichneten Anforderungen genau entsprachen, wurde gefunden:

¹⁾ D. h. auf die Richtung $\perp c.$

Tabelle I.
Biotit, Mautern. Schnitte $\perp c$.

Dicke in mm	Doppelbrechung	Abweichung vom Mittel
0,016	0,051	-0,001
0,018	0,051	-0,001
0,019	0,047	-0,005
0,015	0,058	+0,006
0,013	0,053	+0,001
	Mittel 0,052	.

a , das unmittelbar nicht gemessen werden konnte, wäre demnach 1,575.

Bestimmung der maximalen Doppelbrechung in Schnitten $\perp c$.

Um nun die maximale Doppelbrechung an Schnitten zu bestimmen, deren Neigungswinkel (ϱ) gegen die c -Achse kleiner als 90° ist, muß zunächst ϱ bestimmt werden. Das kann wieder entweder mit dem Drehtisch oder konoskopisch geschehen. Hier wurde wegen der Kleinheit der Durchschnitte und der oft undeutlichen Ausbildung der Spaltrisse das letztere Verfahren gewählt. In einigen Fällen konnte ich mich jedoch durch Überprüfung mit dem Drehtisch von der Übereinstimmung der nach beiden Methoden erhaltenen Werte überzeugen. Die Dicke wurde wie eben beschrieben an angrenzenden Quarzkörnern bestimmt, der Gangunterschied mit dem Kompensator gemessen. Daraus ergibt sich die Doppelbrechung der Schnittlage ($\gamma - a'$). Kennt man nun außerdem noch γ , dann läßt sich die maximale Doppelbrechung ($\gamma - a$) aus der tatsächlich vorliegenden ($\gamma - a'$) nach einer Formel berechnen, die sich durch Umkehrung der bekannten (s. [4], S. 129) Formel für die Berechnung von n des außerordentlichen Strahles einer beliebigen Schnittlage ergibt:

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{\sin \varrho}{\left(\frac{1}{\varepsilon'}\right)^2 - \left(\frac{\cos \varrho}{\omega}\right)^2}}.$$

Darin wäre in unserem Fall $\varepsilon = a$, $\varepsilon' = a'$ und $\omega = \gamma$ zu setzen. Es soll hier auch weiterhin die Bezeichnung ε und ω beibehalten werden, da sich diese Biotite innerhalb der hier angewandten Methodik vollkommen optisch einachsig verhalten. Die Bestimmung des Gangunterschiedes macht hier jedoch desto größere Schwierigkeiten, je flacher die Schnittlage wird; denn da der Biotit der „Babinetschen Regel“ folgt, nimmt mit der Annäherung an den Schnitt $\perp c$ (also

an ω) auch die Tiefe der Eigenfarbe dauernd zu und es ist dann schwierig — da andererseits die Interferenzfarben immer dunkler werden —, die Kompensationsstellung zu erkennen. Zwar verrät sich diese gewöhnlich noch dadurch, daß beim Vor- und Zurückdrehen des Kompensatorblättchens die gleichen Farben anschließend auftauchen, oft ist aber auch dies Merkmal unsicher¹⁾. Dann kann man sich auf folgende Weise helfen: man bringt den Kompensator zunächst in Nullstellung; dann schaltet man das Konoskop ein und dreht nun am Kompensator; dann wandern die isochromatischen Kurven durch das Gesichtsfeld in absteigender Reihe der Interferenzfarbenordnung bis eine graue Kurve erscheint. Bei der Kompensatorstellung, bei der diese „Graukurve“ durch die Mitte des Gesichtsfeldes geht, ist Gangunterschiedsgleichheit mit dem mittleren Teil des Kernes erreicht. Beim Weiterdrehen erscheinen die isochromatischen Kurven in umgekehrter Reihenfolge. Diese Sichtbarmachung der Kompensation, die ich in ähnlichen Fällen häufig angewendet habe, ist viel deutlicher als bei orthoskopischer Beobachtung, weil dabei die Farben gewissermaßen auf engerem Raum zusammengedrängt und daher die Gegensätze stärker erscheinen. Am besten beobachtet man dabei nach der Lasaulxschen Methode. [Bei zu großen Gangunterschieden wird allerdings auch dieses Hilfsmittel versagen.] Hat man auf diese Weise die Kompensationsstellung annähernd ermittelt, kann man die Messung genauer im parallelen Licht ausführen. Sollte dies nicht gelingen, dann läßt sich die Graukurve selbst zur Messung verwenden, indem man sie beide Male (bei Rechts- und bei Linksdrehung des Kompensators) durch die Mitte des Gesichtsfeldes führt. Bei der Beobachtung ohne Okular läßt sich die Gesichtsfeldmitte durch starkes Zuziehen der unteren Blende, die bei konoskopischem Strahlengang als Gesichtsfeldblende wirkt, markieren. Diese Einstellungen sind nicht so genau wie die im parallelen Licht, denn es handelt sich ja darum, die Doppelbrechung in einer Richtung festzustellen, was durch Anwendung konvergenter Strahlung erschwert wird. Die Anwendung sehr starker Vergrößerungen, wie sie auch hier geschehen mußte, bedingt aber an sich schon infolge der hohen Apertur konvergenten Strahlengang. Man muß deshalb, um empfindliche Einstellungen zu ermöglichen, folgende drei Punkte beachten: 1. Verwendung eines möglichst schwach vergrößernden Okulars, 2. einer starken Lichtquelle und 3. Herabsetzen der Apertur durch Zuziehen der Irisblende.

In der vorstehend beschriebenen Weise wurden zwölf schiefe Schnitte des Biotit vermessen. Das Ergebnis zeigt Tab. 2. Darin be-

¹⁾ In einer nach Abschluß dieser Beobachtungen erschienenen Arbeit von A. Ehringhaus (5, S. 94f.) wird die gleiche Erscheinung eingehend begründet.

deutet ϱ die Neigung der optischen Achse des Biotit gegen die Schliffnormale, d die Dicke des Kornes, $\varepsilon' - \omega$, die gemessene Doppelbrechung, $\varepsilon - \omega$ die nach der Formel S. 356 daraus berechnete maximale Doppelbrechung.

Tabelle 2.

Ermittlung der Hauptdoppelbrechung aus der Doppelbrechung von Schnitten zufälliger Lage.

ϱ	d	$\varepsilon' - \omega$	$\varepsilon - \omega$	Abweichung vom Mittel
gemessen			berechnet	
26°	0,014	0,012	0,059	+0,004
32°	0,017	0,015	0,051	-0,004
37°	0,019	0,015	0,041	-0,014
47°	0,018	0,036	0,065	+0,010
52,5°	0,018	0,039	0,060	+0,005
54°	0,021	0,034	0,051	-0,004
55,5°	0,017	0,044	0,064	+0,009
59°	0,021	0,036	0,049	-0,006
60,5°	0,018	0,043	0,056	+0,001
63,5°	0,017	0,046	0,057	+0,002
70,5°	0,015	0,052	0,058	+0,003
80°	0,019	0,050	0,051	-0,004
		Mittel 0,055		

Die d -Werte schwanken wenig und haben keinen einseitigen Einfluß auf das Ergebnis. (Das gleiche ist bei Tab. I festzustellen.) Auch die Abweichungen der maximalen Doppelbrechung vom Mittelwert zeigen, wie Spalte 5 beweist, keinen Gang. Folglich bringt auch die Bestimmung von ϱ keinen einseitigen Fehler herein. Die auf diese Weise gefundene maximale Doppelbrechung (0,055) stimmt mit der unmittelbar gemessenen (0,052) (s. S. 356) durchaus befriedigend überein. Die dort erwähnte Schwierigkeit bei der Einstellung flacher Schnittlagen und die daraus sich ergebende geringere Genauigkeit kommt in den größeren Abweichungen vom Mittel bei den Werten für ϱ zwischen 0 und 60° zum Ausdruck. Daß die Streuung der Werte im Verhältnis zu ihrer absoluten Größe bedeutend ist, liegt daran, daß stets grundsätzlich fünf Fehlerquellen auftreten: 1. Quarz- und Biotitkorn haben nie genau gleiche Dicke. Die Gangunterschiedsmessungen der beiderlei Körner sind fehlerhaft (2. und 3.) und ebenso die Messungen der Neigungswinkel (4. und 5.). Hierzu tritt stets noch das Bedenken, daß die chemische Zusammensetzung und damit die Doppelbrechung der verschiedenen Biotitkörner voneinander abweichen kann.

Bestimmung der maximalen Doppelbrechung des grünen Biotites im Glaukonitsandstein.

Auf die gleiche Weise wurde die Bestimmung am grünen Biotit des Scherbelsteins durchgeführt. Die Ergebnisse zeigt Tab. 3.

Tabelle 3.

Bestimmung der Hauptdoppelbrechung des grünen Biotits.

ϱ	$\varepsilon' - \omega$	$\varepsilon - \omega$	Mittel
40°	0,019 .	0,045	
46°	0,007	0,014	
55°	0,028	0,041	
59°	0,018	0,025	
63,5°	0,025	0,031	
65°	0,028	0,034	
71,5°	0,026	0,031	
90°	—	0,021	
90°	—	0,030	
90°	—	0,044	
			0,032
			0,032

Es gelang, drei Individuen aufzufinden, deren optische Normalen im Schliff genau senkrecht standen ($\varrho = 90^\circ$). Sie geben den gleichen Mittelwert wie die übrigen sieben Messungen von Blättchen mit verschiedener Neigung gegen c. Die Werte streuen noch stärker als diejenigen des braunen Biotits in Tab. 2. Es wird hier deutlich, daß die Schwankung nicht von der Messung allein herrühren kann, sondern in der verschiedenen Zusammensetzung der Körner begründet sein muß. Derartige Abweichungen sind natürlich namentlich bei Sedimenten zu erwarten; daher ist es gerade bei diesen wichtig, möglichst jedes Korn zu erfassen.

Bestimmung der maximalen Doppelbrechung ohne genaue Kenntnis der Brechungsquotienten.

Die Berechnung von $\varepsilon - \omega$ aus $\varepsilon' - \omega$ war hier streng möglich, weil sich ω direkt bestimmen ließ. Diese Bestimmung ist jedoch zu zeitraubend, um in jedem Falle durchgeführt werden zu können. Ich möchte daher in diesem Zusammenhang kurz darauf hinweisen¹⁾, daß es möglich ist, $\varepsilon - \omega$ aus $\varepsilon' - \omega$ und ϱ in guter Annäherung, auch dann zu ermitteln, wenn ω nur großenordnungsmäßig bekannt ist. Die Bestimmung ist also im Dünnschliff ohne Heranziehung weiterer Präparate durchführbar. Die Änderung von $\varepsilon' - \omega$ von 0° bis zum

¹⁾ Eine ausführlichere Darstellung soll an anderer Stelle erfolgen.

Maximum geschieht bei allen einachsigen Mineralen nach der gleichen, elliptischen Funktion. Trägt man die Doppelbrechung als Funktion des Neigungswinkels ϱ auf, so entstehen Kurven, wie sie Abb. 1 und 2 zeigen.

In Abb. 1 sind die Werte der Tabelle 2 in dieser Weise eingetragen. Die vermittelnde Kurve — zuerst rein zeichnerisch durchgezogen — wurde dann punktweise berechnet auf Grund des bekannten ω . Sie

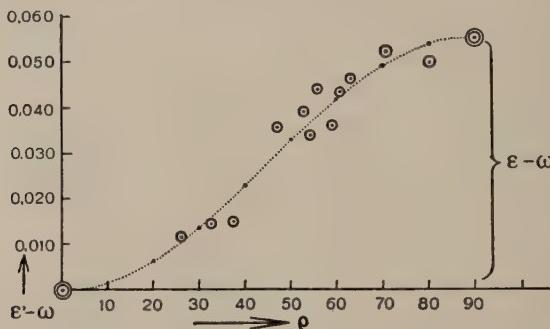


Abb. 1. Zusammenhang zwischen Schnittlage und Doppelbrechung eines Biotits.

lässt sich aber mit einer für die Praxis völlig ausreichenden Genauigkeit darstellen durch die empirische Formel:

$$k = \frac{\varepsilon' - \omega}{\varrho - 10 \sin 4\varrho}.$$

Für $\varrho = 90^\circ$ ergibt sich unmittelbar $\varepsilon - \omega$. Man erhält: $\varepsilon - \omega = 90 k$. Man bestimmt also zunächst aus mehreren ϱ - und $(\varepsilon' - \omega)$ -Werten ein mittleres k und multipliziert dieses mit 90. Im vorliegenden Fall ist k ungefähr 0,00062. Das extrapolierte $\varepsilon - \omega$ wird daher 0,0558. Die vorstehende Formel darf nur als rein numerisches Hilfsmittel verwendet werden. Es stellt also k keine physikalische Konstante dar.

Kleine Änderungen in der absoluten Größe der zugrunde liegenden n -Werte haben praktisch keinen Einfluß auf die Berechnung der Doppelbrechung, weil es sich hier nur um das Verhältnis von Differenzen handelt. Erst wenn die Änderungen 0,1 übersteigen, treten merkliche Abweichungen auf. Es ist jedoch stets möglich, beim Mikroskopieren zu entscheiden, ob die Lichtbrechung ω bei 1,4, 1,5, 1,6 ... liegt.

Noch bequemer ist es, die Extrapolation graphisch vorzunehmen. Abb. 2 zeigt die Änderungen der Doppelbrechung einachsiger Minerale von 0 bis 2,02 in Abhängigkeit von ϱ ($0-90^\circ$). Für den Bereich von Nephelin über Chlorit bis Biotit und denjenigen der trigonalen Kar-

bonate sind die Kurven stark ausgezogen, die dazwischen liegenden, die für die praktische Bestimmung nicht in Betracht kommen, hin-

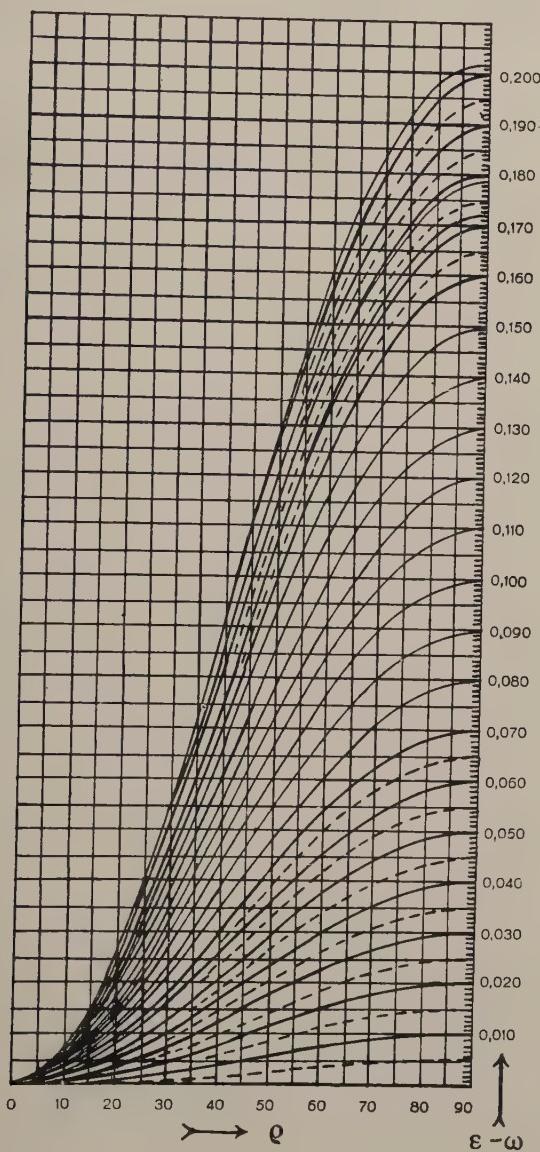


Abb. 2. Abhängigkeit der Doppelbrechung einachsiger Minerale von der Neigung gegen c.

gegen schwach. Die Verwendung der Kurven ist möglich wegen der oben erwähnten Unempfindlichkeit ihrer Gestalt gegenüber der ab-

soluten Größe von ω . Entnimmt man beispielsweise der Tabelle 3 die gemessenen Werte für ϱ (65) und $\varepsilon' - \omega$ (0,028), so erhält man für $\varepsilon - \omega$ 0,035. Aus mehreren derartigen Messungen kommt man also auch ohne Rechnung zur gleichen mittleren Hauptdoppelbrechung.

Zusammenfassung.

Wegen der möglichen Schwankungen in der chemischen Zusammensetzung der Individuen der gleichen Mineralart desselben Gesteins, welcher Umstand namentlich bei der Mikroskopie der Sedimente sehr zu beachten ist, wäre die Bestimmung der Hauptdoppelbrechung an möglichst allen Durchschnitten, gleichgültig welcher Lage, erwünscht. Wo der Drehtisch angewandt werden kann, ist dies in sehr weitgehendem Maße erreichbar. Bei einachsigen Mineralen kann man auch ohne Drehtisch derartige Bestimmungen vornehmen. Es ist dabei im Einzelnen zu bestimmen: die Dicke des Kernes, sein Gangunterschied, die Neigung der c-Achse und der Brechungsquotient ω . Die Methode wird am Beispiel eines braunen Biotits aus einem Granitgneis als brauchbar erwiesen: das Mittel der an schießen Schnitten gewonnenen Werte stimmt mit den unmittelbar (in Schnitten $\parallel c$) gemessenen Werten sehr gut überein. Die in gleicher Weise angestellten Messungen an dem grünen Biotit eines Sedimentes zeigen größere Schwankungen, was auf größere Unterschiede in der Zusammensetzung schließen läßt. Am Schluß wird gezeigt, daß man auch ohne ω genau zu kennen $\varepsilon - \omega$ aus Schnitten schiefer Lage rechnerisch oder noch bequemer graphisch in erster Annäherung finden kann.

Sedimentpetrographisches Institut der Universität Göttingen.

Mai 1940.

Literaturverzeichnis.

1. M. Berek, Mikroskopische Mineralbestimmung mit Hilfe der Universal-drehtischmethoden. Berlin 1924, Verlag Borntraeger. — 2. W. Nikitin, Die Fedorow-Methode. Berlin 1936, Verlag Borntraeger. — 3. H. Schumann, Ein Mecklenburgischer Glaukonitsandstein. Dieser Zeitschriftenband S. 336 (1940). — 4. H. Schumann, Optische Bestimmung der räumlichen Orientierung einachsiger Minerale ohne Drehtisch. N. Jb. f. Min. BB. 75, 1939, Abt. A, 110—134. — 5. A. Ehringhaus, Drehkompassatoren mit besonders großem Meßbereich. Z. f. Kr. A. 102, 85—111 (1939).

Lumineszenzuntersuchungen an Feldspaten und anderen Mineralien mit Seltenen Erden.

Von **Herbert Haberlandt** und **Alexander Köhler**.

Inhalt: Feldspate verschiedener Bildungsweise und aus verschiedenen Provinzen zeigen im gefilterten Ultraviolettlicht vielfach eine blaue Fluoreszenz, die auf eine Beimengung von Europium zurückgeführt wird. Synthetische Plagioklase und Kalifeldspatgläser mit geringen Zusätzen von Europium- und Cerpräparaten weisen die gleiche Fluoreszenz auf wie die natürlichen Feldspate. Es läßt sich jedoch wahrscheinlich machen, daß nur ersteres Element die Blaufluoreszenz der natürlichen Feldspate verursacht. Die natürliche Thermolumineszenz wird auf Grund von Synthesen mit Eu-, Ce- und U- neben Mn-Zusätzen und nachfolgender künstlicher Radiumbestrahlung durch einen geringen Gehalt an diesen Elementen erklärt. Der Nachweis an Europium und Cer wird bei einigen Mineralien durch Aufschließen derselben in Plagioklasschmelzen geführt. Die Verteilung des Europiums in verschiedenen Mineralien wird besprochen.

Bisherige Beobachtungen über die Lumineszenz der Feldspate.

Während die Thermolumineszenz bei Feldspaten seit langem bekannt ist [1—9] und auch die Leuchtfähigkeit dieser Mineralgruppe bei Einwirkung von Röntgen- [10, 11] und Kathodenstrahlen [12] sowie ihre Tribolumineszenz [13] festgestellt wurde, ist die Fluoreszenz im filtrierten ultravioletten Lichte recht stiefmütterlich behandelt worden. Einige Angaben über graublaue bis blauweiße, auch gelb-grüne und grünweiße Fluoreszenz von Mikroklin, Albit, Oligoklas und Sanidin finden sich bei E. Engelhardt [14], Angaben über rötlichblaue Fluoreszenz von finnländischen Mikroklinen und über blaue Fluoreszenz von finnischen Plagioklasen bei L. H. Borgström [15]. Die Phosphoreszenz und Photolumineszenz eines grünlichen Mikroklinperthites von Honzawa, Nagamo, Japan mit 0,05 % Seltenen Erden und Spuren von Mangan, wird von S. Iimori [16] in bezug auf ihre Intensitätsabhängigkeit von der Erregungsdauer untersucht, außer-

dem wird eine theoretische Ableitung der dabei maßgebenden Lumineszenzzentren durchzuführen versucht. Von J. Hoffmann [17] wurden Angaben über eine deutlich blaue Fluoreszenz eines Orthoklases aus dem Granit bei Karlsbad gemacht.

In den meisten von diesen Arbeiten wurde jedoch nur eine beschränkte Anzahl von Vorkommen ohne jeden Zusammenhang geprüft, auch wird kein Nachweis bezüglich der wirksamen Beimengungen geführt, weshalb weder Schlüsse geochemischer noch petrogenetischer Art gezogen werden können. Eine gewisse Ausnahme bilden die Untersuchungen von Holmquist [2] und Köhler-Leitmeier [7] sowie Arbeiten japanischer Forscher über die Thermo- bzw. Kathodoluminesenzspektren von Feldspaten [8, 12], in denen die Frage nach der Ursache des Leuchtens gestellt, aber in nicht befriedigender Weise beantwortet wird.

Im Gegensatz zu obigen Arbeiten stehen die Ergebnisse eines Berichtes von H. Haberlandt und A. Köhler [18], wonach der Gehalt der Feldspate an bestimmten Seltenen Erden, wie Europium in der zweiwertigen Form, nicht nur für die Verteilung und Intensität der Luminesenzspektren, sondern auch für das Auftreten der blauen Fluoreszenz überhaupt wesentlich ist. Beweisend hierfür waren Versuche mit verschiedenen aus dem Schmelzfluß synthetisch hergestellten Feldspaten in kristallisiertem und glasigem Zustande, denen Europiumverbindungen in verschiedener Konzentration beigesetzt wurden. Es trat die gleiche blaue Fluoreszenz mit einem Bandenspektrum auf, wie sie bei manchen natürlichen Fluoriten bekannt ist und wie sie auch bei synthetischen Fluoriten mit Europiumzusatz [19] erzielt werden konnte. In einer jüngst erschienenen Arbeit von J. Hoffmann und Matschak [20] werden blau fluoreszierende Orthoklase aus dem porphyrtartigen Granit aus Elbogen in bezug auf ihren Europiumgehalt untersucht, wobei ein Identitätsnachweis des im Feldspat enthaltenen Europium mit Hilfe einer zuerst im Wiener Radiuminstitut ausgearbeiteten Methode¹⁾ (Einschmelzen der auf Europium zu prüfenden Substanz in NaCl als Grundmaterial) geführt wird. Ferner wird von den genannten Autoren angegeben, daß verwitterte, fluoreszenzlose Orthoklase durch reduzierendes Erhitzen wieder lumineszenzfähig gemacht werden können. Aus diesem Verhalten wird geschlossen, daß das ursprünglich zweiwertige Europium im Feldspat bei den Verwitterungsvorgängen in eine höhere Valenzform übergeführt wird. Da aber auch durch oxydierendes Erhitzen eine Verbesserung der blauen Fluoreszenz erzielt werden kann,

¹⁾ Vgl. K. Przibram, Zur Fluoreszenz des Fluorits, V, Sitz.-Ber. Akad. Wissensch. Wien, Math.-naturw. Kl. IIa, 144, 141 (1935).

ist diese Frage nicht restlos geklärt. Auch bleibt die Möglichkeit einer Unterdrückung der blauen Fluoreszenz durch störende Eisenoxyd- bzw. Hydroxydbeimengung, auf die bereits in unserer früheren Mitteilung [18] hingewiesen wurde, offen.

Lumineszenzbeobachtungen an natürlichen Feldspaten.

Um die Verteilung der Beimengungen mit der Genesis der Feldspate in Zusammenhang bringen zu können, mußte zuerst eine große Zahl von Beobachtungen an Feldspaten verschiedener Herkunft und Bildung angestellt werden. Es erschien zweckdienlich, hier zuerst die Feldspate aus verschiedenen Gesteinen der böhmischen Masse (Wald- und Mühlviertel) zu untersuchen, da schon bei den Voruntersuchungen kräftig fluoreszierende Vorkommen aus diesem Gebiete auffielen.

In den folgenden Tabellen sind neben den Fundorten die Intensitäten angegeben; wo keine Farbbezeichnung angegeben wird, ist die Fluoreszenzfarbe blau.

Tabelle I.
Gesteine der Südböhmisichen Masse.

A. Tiefengesteine:

Rastenberger- und

- Zelkingergranite: 1. Eschenau bei Rastenberg, porphyartig. K.F.¹⁾ hell-violettblau.
N.D.¹⁾
2. Steinbruch von Echsenbach, syenitisch, porphyartig, mit Orthit. K.F. hellviolettblau.
 3. Steinbruch im Mankdurchbruch südlich Melk a. d. D., porphyartig. K.F. hellviolett; Pl.¹⁾ hellblau.

Weinsbergergranite:

1. Steinbruch Hoheneich bei Gmünd. K.F. mittel hellviolett.
2. Groß Gerungs, porphyartig. K.F. mittel hellviolett.
3. Alt Melon, porphyartig. K.F. deutlich violett.
4. Grein, porphyartig. K.F. deutlich violett.
5. Windhag bei Freistadt, O.D.¹⁾, porphyartig. K.F. hell-violettblau.
6. Landshag, O.D. mit roten K.F., porphyartig. K.F. sehr schwach rötlichviolett, Pl. bläulich.
7. Hirschenau, porphyartig. K.F. sehr gut.

Mauthausener Granite:

1. Schrems, N.D. Mittel.
2. Sauwald, O.D., aplitisch. Sehr schwach.
3. Poschacherbruch bei Perg, O.D. Hellblau.
4. Lampilleitenbruch im Josefstal bei Mauthausen. Schwach-mittel.
5. Hermannschlag. Schwach-mittel.

Eisgarner Granite:

Verschiedene Fundorte um Gmünd. Mittel- ziemlich stark rötlichviolett (rote Komponente deutlich).

¹⁾ K.F. = Kalifeldspat, Pl. = Plagioklas. O.D. = Oberdonau, N.D. = Nieder-donau.

Diorite:

1. Dornach bei Grein, gröbere Partie, z. T. ver. granitisch injiziert. Pl. hellblau.
2. Dornach, gleichmäßig körnig. Pl. hellblau.
3. Arzberg bei Marbach, etwas unfrisch. Einzelne Pl. hellblau, pegmatitische Schlieren, rötlichviolett.

B. Ganggesteine:

Syenitporphyre:

1. von der Loja bei Persenbeug. K.F. mittel-hellblau.
2. Ybbs. K.F. mittel-gut.

Dioritporphyrite:

1. Loja. Pl. schwach-mittel.
2. Raabs a. d. Thaya, N.D. Pl. hellblau.
3. Reith und Bruckbergersteinbruch bei Persenbeug mit K.F.-Einschlüssen. K.F. deutlich violblau wie bei Weinsbergergraniten.
4. Reith, ohne Einschlüsse. Pl. gut, oft hell.

Pegmatite:

1. Königsalm. Negativ.
2. Alauntal bei Krems. Z. T. mittel.

C. Kristalline Schiefer:

1. Granulite von verschiedenen Fundorten. Schwach rötlichviolett, nur einzelne Flecken (Pl.?) bläulich.
2. Gföhlergneise von verschiedenen Fundorten. Im allgemeinen schwach, z. T. mit hellblauen Stellen (Pl.).
3. Syenitgneis (pegmatitische Partie mit Feldspataugen, Rehberg. Schwach-mittel.
4. Aplitgneislage im Schiefergneis, Kremstal. Negativ.
5. Anorthosit, Senftenberg. Schwach-mittel.
6. Injizierte Gesteine:
 - a) Amphibolit und Kinzigitgneis mit Plagioklas¹⁾-Augen, Loja. Pl. hellblau.
 - b) Schiefergneis mit K.F.-Augen, Kl. Pöchlarn. Augen schwach violblau.
 - c) Schiefergneis mit K.F.-Augen, Imbach, Kremstal. K.F. hellblau.
 - d) Schiefergneis mit K.F.-Augen, Altenhof, Kamptal. K.F. hellblau.
 - e) Schiefergneis mit Orthit und Andesin, Hohenstein. Pl. hellblau.
 - f) Gefeldspatete Cordieritgneise aus dem Granitkontakt. K.F. und Pl. gut bis sehr hell.
 - g) Cordieritgneis, granitisiert, Puchenau bei Linz. Pl. gut bis hell.
 - h) Hornfels mit K.F.-Augen, Isptal. K. F. gut bis hell.
 - i) Amphibolit mit Plagioklas-Injektion vom Strassertal. Pl. z. T. hellblau.
 - j) Injektion aus Fels, N.D. Mittel-gut.
 - k) Injektion in Amphibolit aus Schwarzenau. Z. T. hellblau.

¹⁾ Oligoklas bis Andesin; um den Feldspat im Amphibolit Reaktionssäume von Biotit.

Man sieht aus obigen Daten, daß sowohl Kalifeldspate als auch Plagioklase fluoreszieren können; wo beide vorliegen, ist gewöhnlich der Plagioklas (meist einem Andesin naheliegend) der hellere Leuchter. Man möchte erwarten, daß die Feldspate der dem Alter nach verschiedenen Granittypen verschiedene Leuchtkraft besitzen; das ist in großen Zügen gesehen, auch richtig. Die ältesten Rastenberger- und Weinsbergergranite liefern die hellsten Feldspate, die jüngeren Mathausenertypen sind durchschnittlich schwächere Leuchter, die jüngsten Eisgarner sind relativ mittlgut und ihre Fluoreszenzfarbe ist durch stärkeres Hervortreten einer roten Komponente etwas verschieden. Im Zusammenhang mit dem Alter zeigen daher basischere Granite (Rastenberg) meist weit hellere Fluoreszenz als die sauren. Die Diorite besitzen gleichfalls stark leuchtende Plagioklase.

Es muß jedoch bemerkt werden, daß sich die Leuchtkraft der Feldspate verschiedener Granite übergreifen kann; so fluoreszieren die Feldspate des zum Mauthausenertypus gehörigen Granite vom Poschacherbruch bei Perg fast ebenso gut wie die Feldspate von Weinsbergergraniten.

Bei den Ganggesteinen fällt die geringere Leuchtkraft der Kalifeldspate in Syenitporphyren gegenüber der der Plagioklase von Dioritporphyriten auf. Bei letzteren ist wieder das Leuchten der Typen von Raabs bedeutend besser als das der Dioritporphyrite der Persenbeuger Gegend. Deutlich verschieden verhalten sich die jungen Pegmatite des Waldviertels, deren Feldspate schwach oder nicht leuchten. Diese Gesetzmäßigkeit zeigt auch die Untersuchung einer Reihe anderer Pegmatite (s. u.).

Bei den Gföhlergneisen ist das Leuchten im Durchschnitt wesentlich schwächer als bei den Graniten, noch geringer ist die Fluoreszenz bei den Granuliten. Allerdings muß hier berücksichtigt werden, daß es sich hier meist um feinkörnige Gesteine handelt, was die Erscheinung beeinträchtigt.

Dazu steht die Fluoreszenz der Feldspate aus injizierten Gesteinen (hauptsächlich aus Oligoklas-Andesin, zum geringeren Teile aus Kalifeldspat bestehend) in scharfem Gegensatz und übertrifft meist an Helligkeit die der Feldspate aus den Graniten. Besonders die zum Weinsbergergranit gehörigen vorgranitischen pegmatitischen Injektionsprodukte, die den breiten Kontaktgürtel durchschwärmen, gehören zu den hellsten Leuchtern überhaupt, die wir beobachten konnten. Hier ist eine auffallende Übereinstimmung mit der Thermolumineszenz [7] vorhanden, die bei diesen Feldspaten gleichfalls am höchsten war.

Da an vielen Stellen des Waldviertels die pegmatitischen Injektionen aus geologischen Gründen nur dem Granit zuzuschreiben sind,

möchte man an anderen Stellen, wo dies nicht ganz klar ist, aus der Fluoreszenz schließen, daß diese Injektionen dem Weinsbergergranit angehören und nicht dem Gföhlergneis, da sich dessen pegmatitischen Ausscheidungen im Durchschnitt doch anders verhalten. Ferner scheint sich aus der für das Auge gleichen Fluoreszenzfarbe zu bestätigen, daß die vereinzelten Kalifeldspateinsprenglinge in Dioritporphyriten von Persenbeug (s. o.) aus dem Weinsbergergranit mitgenommen wurden, wie auch aus anderen Erwägungen [21] geschlossen wurde. Ebenso dürfte der Schluß gerechtfertigt sein, daß die großen injizierten Feldspate in Schiefergneisen vom Loistal und im Glimmerschiefer von Altenhof, Kamptal [22] den Graniten und nicht den Gföhlergneisen zuzuschreiben sind.

Bei diesen ersten, immer noch spärlichen Beobachtungen zeigt sich nur in groben Umrissen an, daß die Fluoreszenz der Feldspate auch ihre petrographisch-geologische Bedeutung haben kann. Bezüglich der natürlichen Thermolumineszenzen haben wir dies seinerzeit [7] erhofft, doch bleibt sich diese Erscheinung bei den verschiedenen Gesteinstypen fast gleich.

Es muß aber hier darauf hingewiesen werden, daß sich ohne quantitative Messungen grobe Fehler einschleichen können, weshalb obige Bemerkungen nur mit Vorbehalt zur Kenntnis zu nehmen wären. Die möglichen Fehler liegen weniger in der Natur des Feldspates, sondern mehr in einer möglichen schlierenförmigen Verteilung der Verunreinigungen, ferner in störenden Beimengungen wie Fe usw. Von großer Bedeutung ist die Frische des zu untersuchenden Gesteines, daß unfrische Gesteinsproben die Erscheinung der Fluoreszenz nicht oder nur schwach erkennen lassen ist selbstverständlich, es ist aber auch zu bemerken, daß frische Handstücke, die relativ kurze Zeit in den Sammlungen liegen, mitunter bereits eine Änderung der Fluoreszenz aufweisen, weshalb stets eine frische Fläche angeschlagen werden muß, um eventuelle Fehlbeobachtungen zu vermeiden.

Bessere Resultate sind vermutlich in Dünnschliffen (mit besonderem, nicht fluoreszierendem Einbettungsmittel) im Fluoreszenzmikroskop zu erwarten, doch steht uns derzeit eine solche Apparatur nicht zur Verfügung.

Tabelle 2.
Steirisches Kristallin.

1. Anorthoklas mit Skapolith, Schwanberg, deutlich violblau — sehr gut.
2. Oligoklasalbitaugen in Schiefergneis, Schwanberg, violblau, mittel — sehr gut.
3. Feldspataugen in Glimmerschiefer mit Apatit, Schwanberg, hellblau.
4. Detto, Dietenberg bei Ligist, hellblau.

5. Oligoklasalbit in Augenschiefer mit Uranglimmer, Steinbruch Parfußwirt bei Trahütten, hellviolblau.
6. Mikroklinaugen von Hühnerstützen, deutlich violblau.
7. Oligoklasaugen in Schiefergneis, Deutschlandsberg, hellblau.
8. Feldspataugen im Plattengneis, ober Zwoberl am Steinberg, deutlich.
9. Pegmatitische Injektion in Marmor, Steinbruch Schmidlenz, Gem. Wiel-fresen, schwach.
10. Injektion in Glimmerschiefer von Zlaming, Weißenberg, Lavanttal, schwach.
11. Pegmatitgneis von Brandl, schwach.
12. Pegmatitgneis von Laßnitzgraben, Waldbahn, Freyland, schwach.
13. Pegmatit, Seekar, negativ.
14. Hornblendegneis, Kamm gegen Hühnerstützen, Pl. negativ.
15. Injektionen in Eklogitamphibolit, westl. der Steinbachalpe, negativ.
16. Feldspat in Disthenpegmatit von Glashütten, negativ.
17. Oligoklasalbit in Beryllpegmatit und Spodumenpegmatit, Radegund, negativ.
18. Feldspat in Beryllpegmatit, Kreuzberg, Köflach, negativ.
19. Feldspat in Titanitpegmatit, Twinberg im Lavanttal, negativ.
20. Mikroklin in Grobgranit, Retteneck, Wechsel, negativ.

Bei obigen Feldspaten ist die starke Fluoreszenz in älteren pegmatitischen Injektionen bemerkenswert, die auch verschiedene seltener Minerale führen wie: Apatit, Zirkon, Monazit, Xenotim und Autunit¹). Ihre Fluoreszenz ähnelt vollkommen der älterer Injektionen aus der Böhmischem Masse. Bezeichnenderweise sind wieder die jungen Pegmatite (Radegund usw.) negativ, die u. a. Beryll und Spodumen führen.

Tabelle 3.

Sonstige alpine Gesteine.

1. Tonalit von Taufers, gut.
2. Hybrider Tonalit, Adamello, Pl. gut.
3. Vergneister, heller Tonalit, Orogna, mittel — hell.
4. Granitgneis, Lavorgo, Tessin, mittel violblau.
5. Granit, porphyrtig, Fossotal (Bergellgranit), deutlich violblau.
6. Detto, feinkörnig, mittel.
7. Pontaigliasgranit, Val Pontaiglias, K.F.-Einsprenglinge schwach.
8. Monzonit, Predazzo, gut.
9. Granit, Cima d'Asta, K.F. bläulich.
10. Hornblendegranit, Franzensfeste, gut.
11. Biotitgranit, westl. Klausen, gut.
12. Tschigatgneis vom rechten Etschufer bei Tölz, mittel.
13. Granitgneis von Taufers, schwach violblau.
14. Förellengneis, Anlauftal bei Böckstein, negativ.
15. Zentralgneis, porphyrtig, Tauerntunnel, K.F. schwach bläulich.

¹⁾ Vgl. H. Meixner, Monazit, Xenotim und Zirkon aus Apatit führenden Pegmatiten des steirisch-kärntnerischen Altkristallins. Z. Krist. A 99, 50—55 (1938). Ferner: S. Koritnig, Uranminerale aus dem Gebiet der Kor- und Stub-alpe. Zbl. f. Min. A, 116—122 (1939).

16. Syenitgneis, Naßfeld, negativ.
17. Zweiglimmergneis, Stubachtal, negativ.
18. Granitgneis von Aufhofen, schwach.
19. Granitgneis, Stillup, dumpfviolett.
20. Dettö, K.F.-Augen schwach.
21. Granitgneis, Olperer, negativ.
22. Pegmatitgneis von Antholz, negativ.
23. Pegmatit) von Seebach bei Villach mit Turmalin und Fluorit, Pl. z. T. hellblau.

Wieder zeigt sich im allgemeinen bei basischeren Typen (Monzoniten, Tonaliten) ein stärkeres Leuchten wie bei sauren, die Pegmatite sind negativ, nur springt der Pegmatit von Villach¹⁾ völlig aus der Reihe. In großen Zügen gesehen ist bei den Gesteinen der Tabelle 3 durchschnittlich ein schwächeres Leuchten als bei den früher angeführten zu beobachten, was bis zu einem gewissen Grade auch von der natürlichen Thermolumineszenz zu sagen ist [7].

Beobachtungen an skandinavischen Gesteinen.

Sehr gute, hellblaue Fluoreszenz der Feldspate zeigten: Hybride Granulite aus dem Gebiete des Inarisees bei Ivalo, Norit aus dem gleichen Gebiete, verschiedene Injektionsgneise sowie Kinzigitgneise von Langholm und Kugelgranite von Virvik.

Mittlere Fluoreszenz zeigten: Kjelsásit von Kjelsás bei Oslo, Laurvikit von Laurvik, Körtingholmen und Barkevikskjär, Rapakivi-granit von Kolka (K.F. rötlichgelb, Oligoklas blau), Augitdiorit von Smelingen, Dalarne (Pl. mittel violblau), Migmatit, kalevisch von Niinivaara, Kareliden, Zentralgneis der Kareliden von Niinivaara, Ukonvaara mit großen rötlichen K.F. (rötlich, z. T. bläulich), Granit, nachkalevisch, feinkörnig von Marianvaara, Kareliden (mittel bis schwach) und Glimmersyenit von Dillingdal, Norwegen.

Schwache oder fehlende Fluoreszenz zeigten: Laurdalit von Langesundfjord und von Langendalen (schwach), Granit, nachbott-nisch von Tammerfors mit großen Mikroklinäugen (schwach bis negativ), Pegmatitgneis südlich Ivalo (negativ), Syenit pegmatit von Barkevikskjär (negativ), Foyait von Langendalen (Feldspat negativ, Sodalithe stark orangegelb) und Rhombenporphyr von Skaarnaasen, Nykirke (negativ).

Feldspate verschiedener Fundorte:

1. Albit (Peristerit) von Lawrence N. York, schwach blau.
2. Albit von Macomb, N. York mit Graphit (aus Kontakt), mittelblau.
3. Oligoklas aus Pegmatit von Ytterby, hellblau.
4. Oligoklas von Bamle, hellblau.

¹⁾ Vergleiche den Nachtrag bei der Korrektur.

5. Oligoklas von Arendal (als Einschluß in basaltischer Hornblende), blau.
6. Oligoklas aus Pegmatit von Pohja, Finnland, hellviolblau.
7. Oligoklas aus granatführendem Biotitgneis von Mitchell Co, North Carolina, schwachblau.
8. Andesin aus Plumasit mit Korund von Palmietfontain, Zoutpansberg, Transvaal, hellblau.
9. Labrador aus Labradorfels von Fassatal, schwach blau.
10. Anorthit vom Vesuv, wasserklare Kristalle, schwach blau.
11. Kryptoperthit von Fredriksvärn, sehr schwach blau.

Negativ waren: Mikroklinperthit aus Granitpegmatit von Iveland, Norwegen, ferner Pegmatitfeldspate von Königsalm (Kremstal), Epprechtstein, Baveno, Elba u. a. sowie Adulare vom Hollersbachthal, Habachtal, Zillertal, Krimmlertauern, St. Gotthard, Tavetsch, Scopi u. a. Vorkommen, ferner Sanidin vom Drachenfels (trotz dem hohen Strontiumgehalt).

Obige Angaben weisen auf die weite Verbreitung lumineszierender Feldspate hin, ohne daß sich bei der spärlichen Auswahl Zusammenhänge (wie beim Waldviertelkristallin) mit der Genesis aufzeigen. Bemerkenswert ist jedoch die starke Fluoreszenz in geaderten oder kontaktmetamorphen Gesteinen mit Stoffzufuhr und das Fehlen der Fluoreszenz in echten Pegmatiten. Wo sich, wie in Ytterby, stärkere Fluoreszenz zeigt, dürfte diese durch besonderen Reichtum an Seltenen Erden, der sich auch im Mineralgehalt anzeigt, bedingt sein. Das Fehlen der Fluoreszenz bei Adularen ist begreiflich. Auffallend ist die Tatsache, daß atlantische Gesteine wie Eläolitsyenite von Litschfield und von Ditro, Pulaskite mit Sodalith von Foya, Taramitfoyaite von Mariopol und ähnliche Gesteine keine fluoreszierenden Feldspate enthalten; auch der Nephelin wurde von uns stets als Nichtleuchter festgestellt, obwohl sich Eu und Ce (s. u.) in denselben einbauen lassen und dann blaue Fluoreszenz erregen. In welchen Gemengteilen hier diese Erden abgefangen werden ist nicht bekannt, doch kann man vermuten, daß sie in Hornblenden und Titanite eingehen. Diese Frage soll von uns noch geprüft werden.

Synthetische Versuche.

Wie schon aus unserer ersten Mitteilung [18] hervorgeht, wurden zahlreiche Feldspatschmelzen mit Zusatz von Europium in verschiedener Konzentration in einem Danubia-Gasofen hergestellt, wobei eine enge Abhängigkeit der Fluoreszenzhelligkeit von dem Europiumgehalt festgestellt werden konnte.

Folgende Europiumkonzentrationen wurden in Feldspatsynthesen von 35—80 % Anorthitgehalt eingebaut:

1. 4×10^{-4} g Europium Element pro g Feldspat (ungefähr 80 % An, kristallin) erstarrt.
2. 3×10^{-4} g Eu pro g Feldspat (60 % An). Glasig erstarrt.
3. $3,2 \times 10^{-5}$ g Eu pro g Feldspat (60 % An). Kristallin erstarrt.
4. 8×10^{-6} g Eu pro g Feldspat (80 % An). Kristallin erstarrt.
5. $1,6 \times 10^{-6}$ g Eu pro g Feldspat (ungefähr 35 % An). Glasig erstarrt.

Die Helligkeit der Fluoreszenz ist bei 1. und 2. ungefähr gleich und wesentlich größer als bei 3. Bei 3. größer als bei 4. und bei 4. stärker als bei 5. Wie wir beobachten konnten, besteht in der Helligkeit des Leuchtens zwischen kristallinen und glasigen Erstarrungsprodukten kein wesentlicher Unterschied bei gleicher Eu-Konzentration, wohl ist aber ein gewisser Unterschied in der Leuchtfarbe feststellbar.

Für das Auftreten der Fluoreszenz scheint es keine Rolle zu spielen, in welcher Form das Europium der Feldspatmischung vor dem Schmelzen beigemengt wird, da sowohl Zusätze von Europiumoxalat, als auch von Europiumsulfat den gleichen blauen Leuchteffekt erzielen. Manchmal treten rötliche Farbtöne auf, die möglicherweise auf eine Verunreinigung der Europiumpräparate durch Samarium zurückzuführen sind. Eine glasig erstarrte Schmelze von Kalifeldspatzusammensetzung mit einem Gehalt von 9×10^{-5} Eu pro g Feldspat zeigt ebenfalls blaue Fluoreszenz, doch ist hier das Leuchten nicht einheitlich, sondern schlierig verteilt.

Da das Vorkommen von Europium im Kalifeldspat und Plagioklas von Th. G. Sahama [23] und von V. M. Goldschmidt [24] mit Hilfe der Spektralanalyse im Lichtbogen festgestellt wurde (in Höchstmengen von etwa $1-2 \times 10^{-5}$ g Eu_2O_3 pro g Feldspat) und da die von uns untersuchten, am besten leuchtenden Plagioklase nach dem Aufschmelzen im Gebläseofen eine Fluoreszenzhelligkeit aufweisen, die diesem angegebenen Europiumgehalt entspricht, wie auf Grund des Vergleiches mit unseren synthetischen Präparaten geschlossen werden kann, so erscheint uns damit eine Europiumbeimengung im Feldspat als Ursache der natürlichen blauen Fluoreszenz sichergestellt. In Analogie zum Fluorit, wo bekanntlich [19] nur das zweiwertige Europium die blaue Fluoreszenzbande zeigt, während das Europium in der dreiwertigen Form bei stärkerer Konzentration ein linienartiges Fluoresenzspektrum erkennen lässt, ist wahrscheinlich auch beim Feldspat das eingebaute Europium in der zweiwertigen Form vorhanden, und zwar scheint das Europium bereits ursprünglich in der zweiwertigen Form eingebaut worden zu sein, da nach V. M. Goldschmidt (l. c.) infolge der ähnlichen Ionenradien¹⁾ die Möglichkeit

¹⁾ Ionenradien: Eu (zweiwertig) nach Bestimmungen von W. Nowacki (Naturwissenschaften 26, 495—496 (1938)) = $1,25 \text{ \AA}$; Sr nach V. M. Goldschmidt: $1,27 \text{ \AA}$; Pb nach V. M. Goldschmidt: $1,32 \text{ \AA}$.

des Abfangens durch Strontium oder Blei gegeben ist und an Strontium reiche Frühkristallisation von Kalifeldspat auch vorzugsweise Europium enthalten. Der eine von uns (Haberlandt) konnte Strontium in den blau fluoreszierenden Feldspaten von Echsenbach (Kalifeldspat) und Zoutpansberg¹⁾ (Andesin) — vgl. vorhergehende Übersicht — mit Hilfe des Bogenspektrums nachweisen, daneben aber auch Blei feststellen. Bestehen somit verschiedene Möglichkeiten eines geochemisch bedingten Einbaues von zweiwertigem Europium, so wird die Frage noch dadurch verwickelter, daß auch die Möglichkeit einer Überführung von dreiwertigem Europium in die zweiwertige Form durch Reduktionsvorgänge bei der Entstehung der Feldspate besteht²⁾ und daß endlich auch eine natürliche Radiumbestrahlung (durch eingelagertes Radium oder Uran im Feldspat) eine gewisse Reduktionswirkung ausüben kann. Bei unseren Feldspatsynthesen ist es sehr wahrscheinlich, daß die Flammengäse mit ihrem Kohlenoxydgehalt eine Reduktionswirkung auf die Schmelzen ausüben³⁾.

Trotz dieser größtmöglichen Sicherheit in der Annahme der Wirksamkeit des zweiwertigen Europiums im Feldspat wurde von uns in Ergänzung unserer synthetischen Versuche die Frage geprüft, ob nicht auch andere Seltene Erden eine blaue Fluoreszenz in Silikatschmelzen von Feldspatzusammensetzung ermöglichen könnten. Einen Anhaltspunkt hierfür gaben vor allem die Beobachtungen von M. Haitinger [25], wonach ein kleiner Cerzusatz in Boraxperlen genügt, um eine prächtig blaue Fluoreszenz im UV.-Licht hervorzurufen. Wir setzen nun folgende Cermengen in Form von Cernitrat reinst, das wir durch das Entgegenkommen von Herrn Dr. habil. N. Riehl von der Auergesellschaft in Berlin erhielten, einer Kalknatronfeldspatschmelze von 60% Anorthitgehalt zu, wobei nach Schmelzung im Gas-Gebläseofen tatsächlich eine ähnliche blaue Fluoreszenz⁴⁾ im UV.-Licht auftrat, wie bei den Feldspatsynthesen mit Europiumzusatz.

¹⁾ Nach einer unveröffentlichten Bestimmung, die in Göttingen von Cl. Peters und V. M. Goldschmidt durchgeführt wurde, beträgt der Bleigehalt dieses südafrikanischen Andesins 0,001—0,01 %.

²⁾ Von Interesse ist in diesem Zusammenhang eine Bemerkung V. M. Goldschmidts (Elemente und Minerale pegmatitischer Gesteine, Nachr. d. Ges. d. Wissensch. Göttingen, Math.-phys. Kl. 1930, S. 374), wonach Unterschiede im Oxydationsgrad des Cers bei Mineralien von Granitpegmatiten und Nephelin-syenitpegmatiten vorliegen. Bei letzteren tritt das Cer zuweilen in vierwertiger Form auf, während bei ersteren ausschließlich die dreiwertige Form zu finden ist.

³⁾ Auch könnte das verwendete Natriumkarbonat reduzierend wirken.

⁴⁾ Die gleiche blaue Fluoreszenz wurde auch beim Einbau des Cerpräparates in synthetischen Wollastonit und Nephelin erhalten.

1. 6×10^{-3} g Ce_2O_3 oder 5×10^{-3} g Ce pro g Feldspat. Glasig und kristallin erstarit.
2. 3×10^{-3} g Ce_2O_3 oder $2,5 \times 10^{-3}$ Ce pro g Feldspat. Kristallin erstarrt.
3. 6×10^{-4} g Ce_2O_3 oder 5×10^{-4} Ce pro g Feldspat. Teils glasig, teils kristallin.
4. 3×10^{-4} g Ce_2O_3 oder $2,5 \times 10^{-4}$ g Ce pro g Feldspat. Glasig erstarrt.

Die Helligkeit der Fluoreszenz ist wie beim Europiumzusatz in guter Abhängigkeit vom Gehalt an Cer, da die Schmelzen 1. und 2. bedeutend heller als 3. sind und 3. wiederum bedeutend heller als 4. ist. Merkwürdig ist allerdings zum Unterschied von den Synthesen mit Europiumzusatz, daß 1. und 2. nur geringe Helligkeitsunterschiede in bezug auf die Fluoreszenz aufwiesen, während bei 3. und 4. die Helligkeitsunterschiede verhältnismäßig groß sind, obzwär in beiden Fällen die Verhältnisse zwischen den Cergehalten die gleichen sind. Möglicherweise ist das Helligkeitsmaximum bei dem Cergehalt von 1. schon überschritten, da die optimale Konzentration an Cer zwischen 1. und 2. liegen könnte. Das Cerfluoreszenzspektrum weist eine sehr große Ähnlichkeit mit dem Europiumfluoreszenzspektrum auf, wie besonders aus Vergleichsaufnahmen, die von Frau Doz. Dr. B. Karlik im ultravioletten Licht einer Quarzlampe mit einem Quarzspektrographen im Wiener Radiuminstitut durchgeführt wurden, hervorgeht. Es zeigt sich bei beiden Spektren eine sehr breite Bande, deren Maximum im Blau bei ungefähr $450 \text{ m}\mu$ liegt. Beim Fluorit mit Eu-Gehalt tritt das Maximum gegen die kürzeren Wellen verschoben bei ungefähr $429 \text{ m}\mu$ in Erscheinung [19].

Diese große Ähnlichkeit der Fluoreszenzspektren von Europium und Cer im synthetischen Feldspat ließen den Verdacht auftreten, ob nicht eine minimale Verunreinigung von Europium in dem Cer-nitratpräparat die eigentliche Ursache der blauen Fluoreszenz der Cerfeldspatschmelzen wäre. Um diese grundsätzlich wichtige Frage zu klären, wurde mit Einwilligung der Auergesellschaft eine Probe des geglühten Cernitrates zur spektrographischen Bestimmung nach Oslo gesandt, die von V. M. Goldschmidt und A. Kvalheim durchgeführt wurde. Das Ergebnis war in bezug auf einen Gehalt des Präparates an Europium so gut wie negativ, da dieses Element im Cerdioxyd nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen werden konnte und bestenfalls kaum mehr als 0,001 % Eu, das ist 1×10^{-5} g pro g CeO_2 vorhanden ist. In einer hellblau leuchtenden Feldspatsynthese mit $6,5 \times 10^{-3}$ g CeO_2 pro g Feldspat kann also höchstens 7×10^{-8} g Eu pro g Feldspat vorhanden sein, in Wirklichkeit entspricht sie aber, nach ihrer Fluoreszenzhelligkeit geschätzt, einem Gehalt von etwa 3×10^{-5} g Eu pro g Feldspat. Diese Diskrepanz von beinahe 3 Zehnerpotenzen schließt eine für die Fluoreszenz wirksame Europiumverunreinigung im Cernitrat aus, sofern man nicht eine ganz besonders

große Sensibilisierung der Europiumfluoreszenz durch Cer als Grundmaterial annehmen will, wobei noch eine Menge von 7×10^{-8} g Eu pro g Feldspat durch das Cer zu einer wesentlich verstärkten Helligkeit im ultravioletten Licht befähigt werden könnte. Aber auch diese Annahme konnte durch sehr subtile Versuche, wobei Europium in minimalen Mengen einer Cerfeldspatschmelze zugesetzt wurde, nicht mit Sicherheit bewiesen werden. So erscheint es bei dem derzeitigen Stand der Dinge wohl am wahrscheinlichsten, daß tatsächlich das reine Cer und zwar voraussichtlich in der dreiwertigen Form eine blaue Fluoreszenz nicht nur in Boraxschmelzen und Gläsern, sondern auch in Silikatschmelzen von Feldspatzusammensetzung — vgl. auch weitere Angaben über den Einbau von Cer in anderen Silikaten im folgenden — im ultravioletten Lichte einer Quarzquecksilberlampe bedingen kann.

Damit finden die Befunde von M. Haitinger [25] ihre Bestätigung, welche von H. Gobrecht in bezug auf die Leuchtfähigkeit des Cers in Boraxperlen bezweifelt wurden. Gobrecht [26] behauptet nämlich, daß mit Ausnahme des Thuliums nur solche Seltene Erden in Boraxperlen fluoreszieren, deren reine Salze und Lösungen an und für sich Fluoreszenz erkennen lassen. Es ist möglich, daß das Fehlen einer Fluoreszenz bei den Versuchen von Gobrecht darauf zurückzuführen ist, daß das Cer dabei nur in der vierwertigen Form eingebaut wurde, welche nach Angaben russischer Forscher nicht fluoreszenzfähig sein soll. In einer Arbeit von A. N. Filippov, J. Larionov und A. Seidel [27] wird nämlich angegeben, daß nur bei dreiwertigen Cerverbindungen, sowohl in Salzlösungen (Sulfat und Chlorid) als auch in Form von festen Lösungen eine Fluoreszenzbande zwischen 313 und 407 m μ bei Belichtung mit einem Eisenfunken auftritt¹⁾.

Gelb gefärbte Cer-haltige Gläser, wie sie in der Industrie hergestellt werden und das Cer offenbar in der vierwertigen Form enthalten, zeigen im U.V.-Licht im allgemeinen keine blaue Fluoreszenz.

Dagegen gelang es einem von uns (H. Haberlandt) hellblau fluoreszierende Boratgläser mit Cerzusatz im Gas-Gebläseofen herzustellen, wo offenbar wieder eine Reduktionswirkung vorhanden war.

Wie auch die Frage der Fluoreszenz von Cerverbindungen beantwortet wird, so ist die Fluoreszenz der natürlichen Feldspatvor kommen aus folgenden Gründen in erster Linie auf einen Gehalt an Europium und erst in zweiter Linie auf einen von Cer zurückzuführen.

Bei finnländischen Plagioklasen aus dem Granulitgebiet des Narisees ist der von Th. G. Sahama [23] auf spektrographischem

¹⁾ Nach Angaben derselben Forscher tritt bei Europiumsulfatlösungen eine ähnliche blaue Fluor.-Bande bei 321—407 m μ auf.

Wege bestimmte Gehalt an Eu_2O_3 von durchschnittlich 0,001 % besser in Einklang mit der Fluoreszenzhelligkeit der Plagioklase als der von Sahama gefundene Gehalt an Ce_2O_3 von etwa 0,01 %, der zu gering ist, um für sich allein eine Fluoreszenz von solcher Helligkeit hervorzurufen, wie sie die natürlichen Plagioklase aus dem Gebiete¹⁾ des Inarisees besitzen. Weiters zeigt der zunächst nur subjektiv vorgenommene Vergleich der Fluoreszenzhelligkeit unserer Feldspatsynthesen mit bestimmtem Eu- und Cerzusatz und der Fluoreszenzintensität von verschiedenen natürlichen Feldspatvorkommen, die im Gas-Gebläseofen unter den gleichen Bedingungen aufgeschmolzen wurden wie die künstlichen, daß die auf Grund dieses Helligkeitsvergleiches geschätzten Europiumgehalte Werte ergeben, die z. T. mit den auf anderem Wege ermittelten übereinstimmen. So wurden bei folgenden Vorkommen der Europiumgehalt sowohl auf Grund unserer Methode geschätzt, als auch auf spektrographischem Wege durch Herrn Ing. A. Kvalheim und Prof. V. M. Goldschmidt²⁾ nach einer eigens für das Europium ausgearbeiteten Methode [28] großenordnungsmäßig bestimmt.

Kalifeldspat von Echsenbach:

Eu-Gehalt nach unserer Schätzung 1×10^{-6} g Eu (Element) pro g Feldspat,
 „ spektrographisch bestimmt: 8×10^{-7} g Eu pro g Feldspat.

Andesin, Zoutpansberg, Südafrika:

Eu-Gehalt nach unserer Schätzung: 5×10^{-6} g Eu pro g Feldspat,
 „ spektrographisch bestimmt: 1×10^{-6} g Eu pro g Feldspat.

Oligoklas von Ytterby in Schweden:

Eu-Gehalt nach unserer Schätzung: weit unter 1×10^{-6} g Eu pro g Feldspat,
 „ spektrographisch bestimmt: 1×10^{-6} g Eu pro g Feldspat.

Man ersieht aus dieser Zusammenstellung, daß die Eu-Werte beim Kalifeldspat von Echsenbach überraschend gut übereinstimmen. Dagegen liefert die Schätzung auf Grund der Fluoreszenzhelligkeit beim Andesin von Südafrika höhere, beim Oligoklas von Schweden geringere Europiumgehalte als die spektrographische Methode. Der Grund hierfür mag darin zu suchen sein, daß für die Fluoreszenzhelligkeit die verschiedenen Verunreinigungen begünstigend oder

¹⁾ Wir konnten zwar nicht das Original-Analysenmaterial von Sahama, das sich in Göttingen befindet, benützen, doch stand uns eine reiche Aufsammlung von hybriden Granulitstücken aus dem Gebiete des Inarisees zur Verfügung, die von Herrn Doz. Dr. L. Waldmann auf gemeinsamen Wanderungen mit Herrn Sahama gesammelt worden sind.

²⁾ Verwendet wurde das Bogenspektrum und als Vergleichslinien für die Europiumlinie 4627,26, die Chromlinie 4651,30.

störend mitwirken. So könnte bei dem Andesin ein Cergehalt verstärkend wirken, während bei dem Oligoklas ein Gehalt an Eisen oder Mangan (?) die Fluoreszenz schwächen könnte.

Die Thermolumineszenz der Feldspate.

Thermoluminiszenserscheinungen sind bei Feldspaten schon vielfach beobachtet worden (ältere Literatur siehe in [7]), doch haben nur einzelne Autoren versucht, die Ursache zu klären. P. J. Holmquist [2] sah in einem Gehalt an Barium die Ursache, Köhler und Leitmeier [7] vermuteten gleichfalls im Barium den Phosphorträger, der durch Uran, evtl. Thorium angeregt werden sollte. Diese Meinung kann nach der heutigen Kenntnis von der Verteilung des Bariums in Feldspaten nicht mehr aufrecht gehalten werden. Iimori und Joshimura [12] fanden eine größere Stärke der Kathodo- und Thermolumineszenz bei höherem Mangangehalt und verhältnismäßig geringem Gehalt an Seltenen Erden. Trotz des offensichtlichen Zusammenhangs zwischen Lumineszenzintensität und Beimengungen wird in Abrede gestellt, daß die Verunreinigungen für das Auftreten der Lumineszenz wesentlich sind und auf Grund einer ähnlichen Lage der Lumineszenzbanden beim Feldspat und bei Flammenspektren von Alkalimetallen wird eine unwahrscheinlich anmutende Hypothese aufgestellt — es sollten nämlich die drei beim Feldspat beobachteten Kathodo-Lumineszenzbanden im Rot (620—670 m μ), im Gelb (510 bis 620 m μ) und im Blauviolett (370—500 m μ) durch eine Rekombination von Alkalimetall mit Sauerstoff bewirkt sein, — wobei eine Art verdünnte Natrium- bzw. Kaliumflamme entstehen soll.

Es war naheliegend, in einer Beimengung von Spuren von Europium und Cer auch die Ursache der Thermolumineszenz zu suchen. Wir konnten die Frage auf synthetischem Wege einer Klärung näher bringen. Synthetischen Plagioklasen von 60% An (teils kristallin, teils glasig) wurden Zusätze von Europium- und Cerpräparaten beigemischt und zwar: $2,5 \times 10^{-3}$ und 5×10^{-3} g Cer pro g Feldspat sowie 4×10^{-4} und 3×10^{-4} g Eu pro g Feldspat in Form von Cer- bzw. Europiumnitrat. Nach künstlicher Radiumbestrahlung ergab sich beim Erwärmen eine starke blaue Thermolumineszenz von einer Intensität, wie sie an natürlichen Feldspaten kaum vorkommt, wo fast stets eine gelbgrüne oder grünliche natürliche Thermolumineszenz auftritt. In Analogie zu Beobachtungen an anderen Mineralien war es weiter wahrscheinlich, daß die gelbe Komponente auf eine Beimengung von Mangan zurückzuführen ist, eine Vermutung, die durch Erhitzungsversuche mit einer künstlich bestrahlten stark

gelb fluoreszierenden synthetischen Schmelze mit Manganzusatz ($0,32\% \text{ MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ auf 25 g Plagioklas) bestätigt wird.

Man kann somit annehmen, daß Eu, Ce und Mn neben der natürlichen Radiumbestrahlung die gelbgrüne natürliche Thermolumineszenz der Feldspate bedingen. Völlig eindeutig ist jedoch diese Annahme nicht, da ein Zusatz von Uran ($0,04\%$ Uranylnitrat) gleichfalls eine grüne Thermolumineszenz erzeugt, die allerdings trotz langer Radiumbestrahlung (14 Tage) nicht sehr intensiv ist. Es besteht aber doch die Möglichkeit, daß sich auch Uran im Verein mit obigen Elementen an der Hervorbringung der Thermolumineszenz beteiligt, wenn es uns auch wahrscheinlicher dünkt, daß Europium mit Mangan in erster Linie die wirksamen Beimengungen sein dürften.

Mit dieser Erklärung steht die Tatsache nicht im Widerspruch, daß Feldspate (z. B. aus Pegmatiten), die nach ihrem Verhalten unter der U.V.-Lampe einen sehr geringen oder fehlenden Gehalt an Europium (Cer) anzeigen, nach natürlicher oder künstlicher Radiumbestrahlung starke (auch blaue!) Thermolumineszenz aufweisen. Bei letzterem Effekt können ja ganz andere Konzentrationsverhältnisse wirksam sein, die Thermolumineszenz ist im allgemeinen auch empfindlicher als die Fluoreszenz und kann sich bei einem Gehalt an wirksamen Beimengungen bemerkbar machen, die zur Erzeugung einer Fluoreszenz keineswegs hinreicht. Auch ist die nötige natürliche Bestrahlung oft nicht ausreichend gewesen, weshalb es sich empfiehlt, neben der Beobachtung der natürlichen Thermolumineszenz auch die nach stärkerer künstlicher Bestrahlung vorzunehmen.

Welche Änderungen hier eintreten können, ergibt sich aus folgenden Beispielen:

1. Kalifeldspat aus dem Pegmatit der Königsalm, Kremstal, gibt nach künstlicher Bestrahlung eine mittelstarke blaugrüne Thermolumineszenz von der Intensität 3¹⁾, wobei um einem Turmalineinschluß die Lumineszenzfarbe heller grünlich war.

2. Feldspate aus Injektionsgesteinen aus den Loja leuchteten weißlich blaugrün bis gelbgrün 3, ebenso Andesin aus Feldspatadern im Hohenstein, Kremstal.

3. Kalifeldspate aus dem Granit von Echsenbach blau 4.

4. Kalifeldspate aus dem Weinsbergergranit blau 3—4.

5. Feldspate von Ligist grün bis gelb 6 (sehr hell)!²⁾

¹⁾ In Analogie zur Bezeichnung in (7) bedeuten die Ziffern 1—5 schwache bis stärkstes Leuchten.

²⁾ Ra-Phosphoreszenz! Diese steht wahrscheinlich mit einem Mangangehalt der Feldspate in Zusammenhang, da die Thermolumineszenz bei diesen Proben vorzugsweise grün von auffallender Helligkeit und eine bräunliche Verfärbung nach der Bestrahlung kenntlich ist.

6. Feldspate von Parfuss grün 5 (Außenränder blau)¹⁾.
7. Oligoklas von Ytterby grün bis gelb 4—5¹⁾.
8. Andesin von Südafrika blaugrün bis gelb 6¹⁾ (intensiv!).

Durch die intensivere natürliche Bestrahlung im variszischen Grundgebirge, Koralpe usw. gegenüber etwa den jüngeren Zentralgneisen der Hohen Tauern erklärt sich die durchschnittlich geringere Thermolumineszenzfähigkeit der Feldspate aus letzterem Gebiete und die Angabe von Köhler-Leitmeier [7], daß die Plagioklase schwach oder gar nicht leuchten, ist, wie obige Beispiele zeigen, nur auf eine zu geringe natürliche Bestrahlung der untersuchten Proben zurückzuführen.

Grundsätzlich besitzen Kali- und Kalinatronfeldspate die gleichen Voraussetzungen zur Thermolumineszenz.

Einbau von Mineralien in Feldspatschmelzen zum Nachweis ihres Gehaltes an Seltenen Erden.

Da sich synthetische Plagioklase als sehr empfindliches Grundmaterial zum fluoreszenzanalytischen Nachweis von Europium und auch von Cer erwiesen, lag der Gedanke nahe, solche Minerale, die voraussichtlich Seltene Erden enthalten²⁾, den Plagioklasschmelzen zuzufügen, um auf diesem Wege die Seltenen Erden in den Plagioklas einzubauen und diesen zur Fluoreszenz zu bringen. Wir versuchten dies bei folgenden Mineralien: Apatit, Calcit, Aragonit, Strontianit, Titanit, Zirkon, Monazit, Leukophan, Uranpecherz, Fluorit, Anhydrit und Cölestin. Über Datolith und Danburit wird an anderer Stelle berichtet werden.

Die Ergebnisse erwiesen sich als sehr interessant und werden von uns noch weiter ausgebaut werden.

Beim Einbau folgender Apatitvorkommen (zugesetzt wurden 8 Gew.-%) ergaben die Plagioklasschmelzen die angeführten Fluoreszenzeigenschaften. Spargelstein vom Greiner im Zillertal ergab blaue Fluoreszenz, Apatit von der Floite im Zillertal gelbe Fluoreszenz (Mangan!), Apatit von Epprechtstein schwach gelbe Fluoreszenz (Mangan), Apatit von Prinzenstein bei St. Goar am Rhein blaue Fluoreszenz, Apatit von Mt. Kurokura, Kanagawa Pref. Japan, blaue Fluoreszenz. Apatit von Jumilla in Spanien blaue Fluoreszenz. Aus den blau fluoreszierenden Schmelzen ist zunächst nicht zu erkennen, ob Cer oder Europium die Ursache davon ist, da Apatite, ins-

¹⁾ Siehe Anmerkung 2 S. 378.

²⁾ Hinweise dafür ergaben sich vor allem aus den bereits vorliegenden Arbeiten über die Lumineszenzspektren verschiedener Mineralien mit linienartigen Banden Seltener Erden.

besondere auch der Spargelstein vom Greiner und der gabbroneumatolytische japanische Apatit Cer in größeren Mengen enthalten können [29]. Beim Apatit von Jumilla wurde eine Probe auch spektrographisch in Oslo von Ing. A. Kvalheim auf Europium geprüft und tatsächlich ein Gehalt von ungefähr 3×10^{-5} g Europium pro g Apatit bestimmt. Nach der Fluoreszenzhelligkeit sollte der Europiumgehalt schätzungsweise 10^{-4} g Eu pro g Apatit betragen. Das ist eine verhältnismäßig gute Übereinstimmung, die darauf schließen läßt, daß in erster Linie der Europiumgehalt des Apatites für die blaue Fluoreszenz der Feldspat-Apatitschmelze maßgebend ist. Ein Gehalt an Cer könnte außerdem die Fluoreszenzhelligkeit etwas erhöhen, so daß bei unserer Schätzung ein höherer Gehalt an Europium vorgetäuscht wird, als wirklich vorhanden ist.

Von Kalkspaten und Aragoniten wurden folgende Vorkommen in einer Menge von 8% in der Plagioklasschmelze eingebaut. Violetter und gelber Kalkspat von Joplin, Missouri, gelblicher Kalkspat von Nabeto, Ishikawa Präf. Japan und Aragonit von Saalfelden in Salzburg.

Ein deutliches blaues Leuchten trat im ultravioletten Lichte nur bei dem violetten Kalkspat von Joplin und bei dem gelben Kalkspat von Nabeto¹⁾ auf. Da von beiden Vorkommen Analysen auch in bezug auf den Gehalt an Seltenen Erden von W. P. Headden [30] und von S. Hata [31] vorliegen, ist eine Zurückführung der Fluoreszenz auf Grund ihrer Helligkeit auf eine bestimmte Seltene Erde möglich und zwar ist in beiden Fällen Europium als das maßgebende Element zu betrachten, das für den Kalkspat von Nabeto bereits von J. Yoshimura [32] mit Hilfe des Kathodoluminesenzspektrums in einer geglühten Probe nachgewiesen wurde.

Headden gibt bei dem violetten Kalkspat von Joplin einen Gehalt von ungefähr 4×10^{-4} g Cererde pro g Kalkspat an, während der Gehalt des gelben Kalkspates von Joplin 7×10^{-5} g Ce_2O_3 pro g Kalkspat betragen soll. Hata bestimmt den Gehalt an CeO_2 des Kalkspates von Nabeto zu 8×10^{-5} g pro g Kalkspat. Entsprechend diesen Werten wäre die blaue Fluoreszenz der Plagioklasschmelzen mit Kalkspatzusatz von diesen Vorkommen kaum merklich, wenn der Gehalt an Cer dafür allein wirksam wäre. Es ist daher mit größter Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß in beiden Fällen ein Gehalt an Europium maßgebend ist. Im Falle des violetten Kalkspates von

¹⁾ Neben der blauen Fluoreszenzbande tritt auch eine linienartige Bande im Grün bei ungefähr $542 \mu\text{m}$ in Erscheinung, die dem Terbium zuzuschreiben sein dürfte. Diese „Linie“ tritt bei einer ganzen Reihe von Mineralien nach ihrer Einschmelzung in Oligoklasschmelzen auf und dürfte ziemlich empfindlich sein.

Joplin, bei dem auch ein Gehalt an Neodym durch das Absorptionspektrum¹⁾ nachgewiesen werden kann, ist die Menge der Seltenerden nach Headen größer als beim gelben Kalkspat vom gleichen Fundort. Damit steht in Übereinstimmung, daß die gelbe Sorte nach Einschmelzung im synthetischen Plagioklas eine schwächere blaue Fluoreszenz gibt. Der Aragonit von Saalfelden gibt nach dem Einbau im synthetischen Feldspatglas keinerlei blaue Fluoreszenz, obwohl im Fluoreszenzspektrum des Minerals im Naturzustand, das von einem von uns [33] untersucht wurde, den Seltenerden zugehörige linienartige Banden (Dysprosium und Samarium) kenntlich sind.

Weiters wurden 8 Gew.-% Strontianit von Strontian in Schottland, der nach V. M. Goldschmidt [24] verhältnismäßig reich an Europium sein soll, in synthetischen Plagioklas eingebaut und tatsächlich zeigte auch die kristallin erstarrte Schmelze eine violblaue Fluoreszenz.

Sehr schwaches blaues Leuchten zeigten die Feldspatschmelzen mit Zusatz von Titanit von Arendal und Zirkon von Miask (0,8 Gew.-%). Bei ersterem tritt eine linienartige Bande im Grün (wahrscheinlich Terbium) auf. Die schwache Fluoreszenz ist wohl auf störende Verunreinigungen (Eisen) zurückzuführen, die im Titanit und Zirkon zumeist enthalten sind. Erhöht man den Zusatz an diesen Mineralien, so entsteht eine dunkel gefärbte Schmelze ohne Fluoreszenz.

Bei Zusatz von 0,32 Gew.-% Monazit von Esperito Santo in Brasilien ergibt sich ein hellblaues Leuchten, das in erster Linie auf den Gehalt des Monazits an Cer zurückzuführen ist. Hierbei tritt wieder eine SE.-Linie im Grün bei etwa 545 m μ in Erscheinung.

Die gleiche Linie (Terbium?) zeigt sich auch im Fluoreszenzspektrum einer Feldspatschmelze mit Zusatz von 3% Leukophan (ein Beryllium-hältiges Na, Ca-Silikat mit Fluor) aus Norwegen neben einer blauen Bande. Diese tritt neben linienartigen Banden, die dem Samarium und Dysprosium zugehören dürften, schon im Naturzustand auf und dürfte mit großer Wahrscheinlichkeit dem Europium in Analogie zum Fluorit zuzuschreiben sein. Das Absorptionspektrum des Leukophans zeigt nach J. Becquerel feine Absorptionsstreifen. Der eine von uns (Haberlandt) bestätigte diese Beobachtung. Nach der Lage der Streifen dürften Neodym und Erbium vorliegen. Leider finden sich nur ganz wenige Angaben über den Seltenerdengehalt des Leukophans; eine alte Angabe stammt von G. Urbain [34] auf Grund der Linienfluoreszenz.

Bei Einschmelzung des sicher Europium-haltigen Fluorits von Weardale in einer Menge von 8 Gew.-% war auffallend, daß die Feld-

¹⁾ Vgl. E. T. Wherry, Neodymium as the cause of the red-violet color in certain minerals, J. Wash. Acad. Sci. 7, 143—146 (1917).

spatschmelze ein verhältnismäßig schwaches blaues Leuchten zeigte; das geringer war, als man nach dem Europiumgehalt des englischen Fluorits, der von G. Wild [35] spektrographisch annähernd bestimmt wurde, erwarten konnte.

Auch hier trat wieder die Linie im Grün deutlich in Erscheinung. Verringert man den Zusatz des Fluorits auf 0,32 Gew.-%, so ist diese Fluoreszenz nur ganz schwach blau; dagegen leuchtet eine Plagioklasschmelze mit dem gleichen Zusatz Yttriofluorit von der Spitzkopje in Deutsch-Südwestafrika bedeutend heller blau, obzwar spektrographisch in diesem Fluorit kein Europium nachgewiesen werden konnte. Es ist daher anzunehmen, daß in diesem Falle ein höherer Gehalt an Cer maßgebend ist.

Recht interessant gestalteten sich Versuche mit Uranpecherz. Wir schmolzen 0,08, 0,32 und 3,2 Gew.-% Uranpecherz von Joachimstal in synthetischem Plagioklas ein und erhielten im ersten Falle eine sehr schwach blau, im zweiten eine weißlichblau und im dritten Falle eine nichtleuchtende Schmelze. J. K. Marsh [36] beobachtete im Bogenspektrum der Roherden aus Uranpecherzen von Joachimstal sehr starke Europiumlinien und er schloß auf den unwahrscheinlich hohen Gehalt von 2 Gew.-% Eu_2O_3 bezogen auf die Gesamt-Erden. Nach der Fluoreszenz ist dieser Gehalt jedoch möglich und es kann ausgesagt werden, daß Europium neben Cer für die blaue Fluoreszenz der Feldspatschmelzen mit Uranpecherzzusatz maßgebend ist. Besonders deutlich ist die blaue Fluoreszenz (im kristallinen Teil der Feldspatschmelze violblau, im glasigen Anteil hellblau) bei Zusatz von 0,4 Gew.-% Oxyde von Seltenen Erden-Faktionen zur Plagioklasschmelze aus den Uraniniten von Morogoro, die uns in dankenswerter Weise durch Herrn Dr. Fr. Hecht [37] zur Verfügung gestellt wurden.

Der durchschnittliche Gehalt der Uranpecherze an Ce_2O_3 reicht nicht aus, um die Helligkeit dieser Plagioklasschmelze zu erklären; es muß ein wesentlicher Gehalt an Europium vorhanden sein. Außerdem sind im Fluoresenzspektrum der Plagioklasschmelze mit dem Zusatz der Seltenen Erd-Oxyde von Morogoro verschiedene linienartige Banden zu erkennen, die dem Samarium und Dysprosium zuzuordnen sind. Der auffallende Europiumgehalt der Uranpecherze steht möglicherweise mit dem Bleigehalt in Zusammenhang [29], da das zweiwertige Europium, wie schon früher erwähnt, einen ähnlichen Ionenradius wie das Blei besitzt.

Unsere letzten Versuche mit Einschmelzung von Anhydrit verschiedener Herkunft (Aussee, Hall in Tirol, Bleiberg in Kärnten) und mit Cölestin von Jena verließen negativ. Bei den alpinen Anhydriten konnte nur eine gelbe bis gelbrote Fluoreszenz der Feldspatschmelze festgestellt werden, wie sie in ähnlicher Weise bei einem Mangan-

zusatz auftritt. Bei größerem Gehalt an Anhydrit färbte sich die Schmelze dunkelbraun. Noch dunkler verfärbt und gänzlich fluoreszenzlos war die Plagioklasschmelze mit Cölestinzusatz.

Über die Verteilung von Europium in Mineralien.

Aus unseren Untersuchungen geht hervor, daß das Europium in seiner zweiwertigen Form als ein nicht so seltener Bestandteil in bestimmten Mineralien (Plagioklas, Kalifeldspat, Strontianit, Kalkspat, Uranpecherz, Apatit und Fluorit) und Gesteinen (vorwiegend in syenitischen Graniten und Mischgesteinen, ferner in bestimmten pegmatitartigen Injektionen) mit Hilfe der Fluoreszenzanalyse nachgewiesen werden kann.

Bezüglich seines Vorkommens in Gesteinen lassen sich allgemeine Gesetzmäßigkeiten nur mit Vorbehalt angeben. So ist die Angabe von J. Hoffmann und G. Matschak [20], daß Granite mit einem Gehalt von über 71 % SiO_2 und einem verhältnismäßig hohen Urangehalt europiumfrei befunden wurden, sicher eine für viele Gebiete zutreffende Regel, ohne daß sie deshalb verallgemeinert werden könnte. Wir erinnern in diesem Zusammenhang an die schön blau fluoreszierenden Feldspate der Koralpe in Verbindung mit Uranglimmer. Bezüglich einer Anreicherung an Europium haben wir den Eindruck gewonnen, daß neben einer Abfangung durch Strontium oder Blei auch eine lokale Anreicherung an Seltenen Erden maßgebend ist, wie sie sich durch das Auftreten von bestimmten Mineralien (Xenotim, Orthit usw.) bemerkbar macht. Es ist auch gewiß kein Zufall, daß nur bestimmte Pegmatite blau fluoreszierende Feldspate und zwar Plagioklase enthalten. Es sind das Pegmatite, die reich an Mineralien mit Seltenen Erden sind, z. B. Ytterby. Selten finden sich blau fluoreszierende Plagioklase- und niemals Kalifeldspate- in Beryll- und Turmalin-führenden Pegmatiten jüngeren Alters; so waren die Pegmatite von Elba, Striegau, Epprechtstein frei von solchen Bestandteilen.

Man gewinnt ferner aus unseren Beobachtungen den Eindruck, daß in erster Linie die Feldspatfrühaustritte (vorgranitische Feldspatinjektionen, basische Differentiate) die Hauptmengen von Europium abfangen (meist in ihren mittelbasischen Plagioklasen), wogegen die späteren pegmatitischen Nachschübe (echte Pegmatite und Aplite in Gangform) sowie hydrothermale Kluftbildungen arm an Europium sind. Da Europium zu den stärker basischen Seltenen Erden gehört — im Vergleich zu den Yttererden — so ist es klar, daß es in den jüngsten, sauersten Graniten und Restlösungen zurücktritt.

Für die umfangreiche Materialbeschaffung sei folgenden Herren bestens gedankt: den Vorständen der hiesigen Universitätsinstitute; Prof. A. Himmelbauer und Prof. A. Marchet, dem Leiter der Mineralogisch-petrographischen Abteilung des Naturhistorischen Museums, Herrn Prof. H. Michel sowie den Herren Dr. habil. H. Meixner und Dr. A. Schiener. Herrn Prof. H. Leitmeier danken wir für Überlassung von alpinen Gesteinen, ebenso Herrn Prof. A. Kieslinger; Herrn Dr. H. P. Cornelius und Doz. L. Waldmann für Überlassung von finnischen und Waldviertler Gesteinen und den Herren Min.-Rat E. Bandl und Oberlehrer A. Raßmann für verschiedene Gesteine aus der Böhmisichen Masse. Der Leitung des geolog.-min. Museums in Oslo verdanken wir Kjelsåsítstufen.

Herrn Prof. G. Ortner sind wir für die Überlassung eines großen Quarzspektrographen zu Dank verpflichtet, Frau Doz. Dr. B. Karlik, Herrn Prof. V. M. Goldschmidt und Herrn Ing. A. Kvalheim für die Durchführung spektrographischer Aufnahmen.

Wien, am 3. Juli 1940.

Mineralogisches Institut der Universität.

Nachtrag bei der Korrektur:

Zur Klarstellung des in seinem Fluoreszenzverhalten abweichenden „Pegmatit“-Vorkommens von Seebach bei Villach (die genaue Fundortbezeichnung ist Markogel östlich Seebach) wurde von einem von uns eine Untersuchung der dort befindlichen Steinbrüche vorgenommen.

Das Hauptgestein ist ein mittelkörniger Zweiglimmergranit, der mehr oder weniger deutliche Schieferung aufweist und zahlreiche Adern und Schlieren von aplitischer bis pegmatitischer Ausbildung parallel zur Schieferung eingelagert enthält. Stellenweise führen die grobkörnigsten Partien neben Rauchquarz und Granat auch Beryll¹⁾, Turmalin, Arsenkies und Fluorit. Letzteres Mineral ist von rötlich-violetter Färbung und zeigt im filtrierten ultravioletten Lichte nur sehr schwache blaue Fluoreszenz, dagegen eine deutlich gelbgrüne Tieftemperaturfluoreszenz (Ytterbium) und eine sehr helle blaugrüne Thermolumineszenz (Mangan).

Nach der ganzen Art des Auftretens liegt kein junger quer zur Schieferung durchgebrochener Pegmatitgang, sondern eine pegmatitähnliche Injektion in einem Granit vor, der selbst einen hybriden Eindruck macht und der mit dem Nebengestein (Glimmerschiefer) vermischt erscheint.

¹⁾ Vgl. H. Meixner, Neue Mineralfunde aus der Ostmark X. Mitt. d. Naturw. Ver. f. Steiermark, 75, 112 (1938).

Literaturverzeichnis.

1. Hirschi, H., Thermolumineszenz der Kalifeldspate. Schweiz. Min. petr. Mitt. 5, 427—428 (1925). — 2. Holmquist, P. J., Termolumineszens hos kalifeldspat. Geol. För. Förh. i Stockholm 48, 611—612 (1926). — 3. Roth-schild, S., Über die Phosphoreszenz von Flußspat und Orthoklas. Festschrift V. Goldschmidt, 243—255, Heidelberg 1928. — 4. Kranck, E. H., Einige Beobachtungen über Thermolumineszenz. Soc. scient. fenn. Comm. phys.-math. 5, Nr. 1 (1929). — 5. Köhler, A. und H. Leitmeier, Beobachtungen über Thermolumineszenz an Mineralien. Anz. d. Akad. d. Wiss. Wien, Nr. 18, 163, 168 (1932). — 6. Hegemann, F. und H. Steinmetz, Über die Thermolumineszenz der Mineralien in ihrer mineralogenetischen Bedeutung. Zbl. f. Min. A, 24—38 (1933). — 7. Köhler, A. und Leitmeier, Die natürliche Thermolumineszenz bei Mineralien und Gesteinen. Z. f. Krist. A, 87, 146—180 (1934). — 8. Iimori, S. und E. Iwase, Spektrographische Untersuchungen über die Thermolumineszenz des Feldspates. Scient. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. 28, 147—151, Tokio 1935. — 9. Deribere, M., Lumineszierende Mineralien: Thermolumineszenz verschiedener Feldspate und eines Skapoliths. Ann. Soc. Geol. Belgique Bull. 61, 175 bis 178 (1938). — 10. Keilhack, H., Lumineszenz der Mineralien. Vortragssbericht. Z. d. Dtsch. Geol. Ges. 50, 131—136 (1898). — 11. Burbank, J. E., Röntgenstrahlen und Mineralphosphoreszenz. Am. J. Sci. V, 53—55 (1898). — 12. Iimori, S. und J. Yoshimura, The cathodo-luminescence spektra of feldspars and other alkali-alumosilicate minerals. Sci. Pap. Inst. phys.-chem. Res. 31, 281—295, Tokio 1937. — 13. Vernadsky, W., Über die Tribolumineszenz der Mineralien. Bull. Ac. Sc. (5, 24), 999—1022, Petersburg 1910. Ref. N. J. I, 381 (1912). — 14. Engelhardt, E., Lumineszenzerscheinungen der Mineralien im ultravioletten Licht. Inaug.-Diss., Weida i. Thür., 1912. — 15. Borgström, L. H., Die Fluoreszenz finnischer Mineralien im ultravioletten Licht. Bull. Comm. Geol. de Finlande IX, 349 (1936). — 16. Iimori, S., The photoluminescence of feldspar. Scient. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. 29, 79, Tokio 1936. — 17. Hoffmann, J., Zur Frage der Barytentstehung aus den Karlsbader Quellen. Verh. d. Geol. B.-A. Wien, Nr. 10, 188 (1938). — 18. Haberlandt, H. und A. Köhler, Über die Fluoreszenz von natürlichen Silikaten im ultravioletten Lichte und über synthetische Versuche an Silikatschmelzen mit eingebautem zweiwertigem Europium. Die Naturwissenschaften 27, 275 (1939). — 19. Haberlandt, H., B. Karlik und K. Przibram, Zur Fluoreszenz des Fluorites II. Sitzber. d. Akad. Wiss. Wien, m.-n. Kl., Abt. IIa, 143, 151—161 (1934). — 20. Hoffmann, J. und G. Matschak, Über europiumführende Mineralien in granitischen Gesteinen des westlichen Sudetengaues. Zbl. f. Min. usw. A, 78—88 (1940). — 21. Köhler, A., Zur Kenntnis der Ganggesteine aus dem niederösterreichischen Waldviertel. Tscherm. Min.-petr. Mitt. 39, 125—203 (1928). — 22. Schumann, H., Über moldanubische Paraschiefer aus dem niederösterreichischen Waldviertel zwischen Gföhler Gneis und Bittescher Gneis. Tscherm. Min.-petr. Mitt. 40, 73—187 (1929). — 23. Sahama, Th. G., Akzessorische Elemente in den Granuliten von Finnisch-Lappland. C. R. Soc. Geol. de Finlande IX, 267—274 (1936). — 24. Goldschmidt, V. M., Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, IX. Norske Videnskaps-Akad. Skrifter I, m.-n. Kl., Nr. 4 (1937). — 25. Haitinger, M., Die Fluoreszenzerscheinungen des Cers und anderer seltener Erden. Sitzber. Akad. Wiss. Wien, m.-n. Kl., IIa, 142, 339—342 (1933). — 26. Gobrecht, H., Zur Fluoreszenz der seltenen Erden. Ann. d. Phys. 31, 181—186 (1938). — 27. Filippov, A. N., J. Larionov und

- A. Seidel, Über die Fluoreszenz von Cersalzlösungen. *C. R. Acad. Sci., USSR.*, N. S. 20, 351—353 (1938). — 28. Goldschmidt, V. M., Spektralanalyseens anwendung i mineralogi, geokjemi og metallurgi. *Tidskrift för Kjemi og Bergvesen*, Nr. 5 (1939). — 29. Gmelins Handbuch d. anorgan. Chemie. System-Nr. 39: Seltene Erden, 1938. — 30. Headden, W. P., The some phosphorescent Calcites from Fort Collins, Colorado and Joplin, Missouri. *Amer. J. Scienc.* XXI, 301 (1906). — Derselbe, The relation of Composition, Color and Radiation to Luminescence in Calcites. *Proceed. of the Colorado Scient. Soc.* XI, 399 (1923). — 31. Hata, S., On the Minor Constituents of Thermoluminescent Calcite. *Scient. Pap. Inst. of Phys. and Chem. Res.* 20, 163 (1933). — 32. Yoshimura, J., Über die Kathodolumineszenzspektren von Fluoriten, Calciten und gewissen synthetischen, Samarium enthaltenden Phosphoren. *Scient. Pap. Inst. Phys. and Chem. Res.* 23, 224 (1933). — 33. Haberlandt, H., Lumineszenzuntersuchungen an Fluoriten und anderen Mineralien III, *Sitzber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturw. Kl. IIa*, 146, 7 (1937). — 34. Urbain, G., Annal. chim. phys. 18, 222 (1909). — 35. Wild, G., Spektralanalytische Untersuchungen von Fluoriten. *Sitzber. Akad. Wiss. Wien IIa*, 146, 479 (1937). — 36. Marsh, J. K., The rare earth associated with Uraninites. *Phil. Mag.* 7, 1005 (1929). — 37. Körner, E. und Hecht, Fr., Beiträge zur Methodik der chemischen Analyse der Uranpechblenden I. *Sitzber. Akad. Wiss. Wien IIb*, 137, 438 (1928).

**Untersuchungen über die rezente und fossile
Verwitterung der Gesteine innerhalb Deutsch-
lands, zugleich ein Beitrag zur Kenntnis der alten
Landoberflächenbildungen der deutschen
Mittelgebirgsländer.**

Von E. Blanck und R. Melville.

Teil III.

**5. Über rezente und fossile Verwitterung
des Gneises im Spessart, Erzgebirge, Oberpfälzer
und im Bayerischen Wald.**

Von E. Blanck, R. Melville und B. Bocht.

Mit 1 Abbildung im Text.

Überblickt man die bisherigen Feststellungen und Gesamterkenntnisse über den Verwitterungsverlauf der Gneisgesteine, so muß man leider eingestehen, daß dieselben verhältnismäßig recht spärlich sind. Dennoch erfordern unsere Untersuchungen als Ausgangspunkt und zur Vergleichsbasis einen Überblick über diese Geschehnisse, und da keine eigenen Untersuchungen in dieser Richtung vorliegen, die uns als Stützpunkt dienen könnten, wie solches für die voraufgegangenen Untersuchungen hinsichtlich der Granit- und Buntsandstein-Verwitterung sowie derjenigen der devonischen Schiefer und Quarzite der Fall war, so sind wir gezwungen, die von anderer Seite gewonnenen Ergebnisse, soweit es irgend möglich ist, zusammenzustellen und für unseren Zweck zu verwerten.

Alle bisher bekannt gewordenen Feststellungen dieser Art beziehen sich auf die Verwitterung des Gneises zur heutigen Zeit, so daß in dieser Beziehung Einheitlichkeit herrscht, nicht aber erfolgte die Aufbereitung des Gneises in allen vorliegenden Fällen unter denselben Klimaverhältnissen, sondern entsprechend der örtlichen Lage der Fundorte bzw. Probeentnahme unter recht voneinander abweichenden Klimaeinflüssen, so daß sich hierdurch ein recht abwechslungsreiches Bild

ergibt, das keine bindenden Schlüsse nach einer Richtung hin zuläßt. Wenn solches nun auch einerseits als ein Nachteil empfunden werden muß, so erwächst doch hieraus andererseits für unsere Fragestellung und Untersuchungen ein nicht zu unterschätzender Vorteil, insofern, als gerade hierdurch die verschiedenen Aufbereitungsmöglichkeiten in Erscheinung treten, die ihrerseits Vergleichsmöglichkeiten mit dem bisher noch nicht näher kennen gelernten Verlauf der fossilen Verwitterung unseres Gesteins erlauben, welch letztere ihre Ausbildung aber gleichfalls unter anderen, von dem heutigen Klima abweichenden Einflüssen erfuhr. Gerade aus diesem Grunde erweist sich die Heranziehung dieses Materials zur Entscheidung der Frage nach dem Vorliegen oder Vorhandensein eines rezenten oder fossilen Verwitterungsproduktes von größtem Wert, so daß keinesfalls auf die Wiedergabe des bisher erkannten, wenn auch sehr lückenhaften Tatsachenmaterials verzichtet werden kann.

Nun handelt es sich vom petrographischen und genetischen Gesichtspunkt im Gneis bekanntlich um ein Gestein von recht verschiedener Ausbildung und Beschaffenheit, das einerseits dem Granit, andererseits den kristallinen Gesteinen wie Glimmerschiefer u. dgl. nahesteht, aber auch zu Sedimentgebilden enge Beziehungen hat, weshalb man bekanntermaßen von Ortho- und Paragneisen spricht. Es ist daher leicht verständlich, daß man bei den Verwitterungsprodukten schon an sich mit sehr verschiedenen Verhältnissen hinsichtlich des Zersetzungsvorganges und des Ausfalls der Umwandlungsprodukte zu rechnen haben wird, so daß dieser Umstand die Aufstellung einer allgemein gültigen Regel bezüglich des Verwitterungsverlaufes kaum zuläßt. Infolgedessen stößt man denn im Schrifttum auch zumeist nur auf allgemeine Angaben hinsichtlich dieser Verhältnisse, zumal insbesondere nur wenige und auch nicht erschöpfend genug durchgeführte analytische Untersuchungen an zu diesem Zweck geeigneten Profilstufen vorhanden sind.

Solches fällt schon bei den diesbezüglichen Angaben G. Bischofs¹⁾ auf, wenn er unter Wiedergabe und Heranziehung beifolgenden Analysenmaterials sagt: „Nachstehende Analysen werfen Licht auf den Gang der Zersetzung der Gneise“.

	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	FeO %	CaO %	MgO %	K ₂ O %	Na ₂ O %	H ₂ O %	Summe %
I	58,98	23,24	5,85	1,00	5,65	1,19	1,31	2,62	0,76	100,60
II	65,63	21,92	2,64	2,12	3,09	0,30	1,32	2,13	1,10	100,25
III	76,91	15,13	2,01	—	0,71	0,59	1,49	2,69	1,02	100,55

¹⁾ G. Bischof, Lehrbuch der chemischen und physikalischen Geologie. Bd. 3. 2. Aufl. Bonn 1866. S. 245.

Diese Ansicht G. Bischofs wird nun aber durch die von ihm hierzu gemachten Erläuterungen über Fundort und Beschaffenheit des Probematerials nicht gerade sehr wahrscheinlich gemacht, denn wenn auch Probe I und II wohl noch von ein und derselben Lokalität stammen, so liegt in Probe III ein an einer anderen Stelle zersetzer Gneis vor, so daß der Genannte auch erklärt: „Aus den angegebenen Vorkommen vorstehender Gneisse ist nicht zu entnehmen, ob III aus I oder aus II hervorgegangen ist, wahrscheinlich aus I, da dieser wie III körnig-schiefrig genannt wird¹⁾.“ Bemerkenswert erscheint ihm das Gleichbleiben des Gehaltes an Alkalien beim Verwitterungsvorgang des Gneises, doch wird darauf hingewiesen, daß eine Fortfuhr derselben erst dann eintrete, wenn der Gneis zerfallen sei. Im übrigen gestaltet sich nach ihm der Verlauf der Gneisverwitterung folgendermaßen: „Der körnig-schiefrige Gneis wird stets am stärksten zersetzt und zwar zuerst die glimmerigen Zonen desselben, weil in ihnen eine große Menge kleiner Spältchen vorhanden ist, in welche Wasser eindringen und längere Zeit verweilen kann; erst später werden auch die aus Feldspath und Quarz von gröberem Korn gebildeten Zonen zersetzt. Der Angriff auf den Glimmer besteht besonders in höherer Oxydation des Eisenoxydul und Verbindung desselben, sowie auch des ursprünglich vorhandenen Eisenoxyd mit Wasser. Der so gebildete Brauneisenstein scheidet sich, wenn der Glimmer nur einzeln eingewachsen war, zunächst zwischen und um die Lamellen desselben ab, während diese selbst sich vollständig entfärbten. Häufig ist dann der Kern des Glimmerblättchens noch schwarz, der Rand aber vollständig entfärbt. Ist der Glimmer durch das ganze Gestein vertheilt, so nimmt dieses eine schmutzig braunrothe bis tiefbraune Farbe an. Dieser Vorgang wird namentlich modifizirt, wenn die Zersetzung unter Mitwirkung organischer Substanzen, d.h. unter einer Rasendecke oder Waldbedeckung vor sich geht. Die aus dieser durchsickernden Wasser reduciren das Eisen zu kohlensaurem Oxydul, welches beim Austritt an die Luft zuerst dünne Häute, dann gelbrothen Schlamm von wieder gebildetem Oxyhydrat bildet. Später als der Glimmer zersetzt sich der Feldspath und zwar zuerst der Oligoklas, nachher der Orthoklas zu schmutzig-grünlichem und bläulichem Pinitoid, wobei Kieselsäure und Kalkerde ausgeschieden, Magnesia, Eisenoxydul und Wasser aufgenommen werden, und die Alkalien nun unvollständig aus der Mischung treten²⁾.“

Den von ihm mitgeteilten Analysenangaben würde unter Voraussetzung dessen, daß es sich in ihnen um Stufen ein und desselben Ge-

¹⁾ G. Bischof, a.a.O., S. 248.

²⁾ Ebenda, S. 247.

steins handelt, zu entnehmen sein, daß der Gehalt der Kieselsäure mit fortschreitender Verwitterung zunimmt, dagegen der Gehalt an Tonerde vermindert wird. Letzteres läßt sich gleichermaßen für das Eisen und die Erdalkalien schließen, während das Kali eine geringe Vermehrung, das Natron kaum eine Veränderung erfährt. Dieses würde annähernd der landläufigen Auffassung vom Gang der Umwandlung der Gesteine unter normalen Verhältnissen des gemäßigten Klimas entsprechen.

Schon weit umfangreicher und den verschiedenen Ausbildungssformen des Gneises Rechnung tragend sind die diesbezüglichen Angaben von F. Senft¹⁾, denen allerdings analytisches Tatsachenmaterial nicht beigegeben ist. Sie sind um so beachtenswerter, als sie die Quelle darstellen, aus der die meisten Lehrbücher der Bodenkunde späterer Zeit geschöpft haben, und schon allein aus diesem Grunde empfiehlt sich ihre Wiedergabe. Hier heißt es: „Die Verwitterung des Gneisses ist verschieden zunächst je nach der Menge, Verteilungsweise und Art seines Glimmers, außerdem aber auch nach der Ablagerungsart des Gesteines. Mit Bezugnahme auf alle diese Verhältnisse ergeben sich für die Verwitterung des Gneisses folgende aus der Erfahrung entlehnte Tatsachen: a) Orthoklas-Kaliglimmergneisse verwittern unter allen Verhältnissen schwieriger und langsamer als Oligoklas-Magnesiaglimmergneise; b) überhaupt aber verwittern glimmerreiche, feldspatharme Gneisse weit langsamer als glimmerarme und feldspathreiche; c) Gneisse mit schwarzem, eisenreichem Glimmer verwittern schneller als Gneisse mit magnesiareichem, eisenarmem Glimmer; d) vollkommen schiefrige Gneisse verwittern langsamer als flaserige; e) wagerecht abgelagerte Gneisse verwittern um so langsamer, je glimmerreicher und vollkommen schiefriger ihre Masse ist. — Überhaupt aber verwittern Gneisse um so schneller, je aufgerichteter ihre Ablagerungsmassen erscheinen; f) indessen können auch wagerecht abgelagerte Gneissmassen schneller verwittern, wenn sie von zahlreichen, senkrechten Spalten durchsetzt sind. — Im Allgemeinen beginnt beim Gneisse die Verwitterung mit der Kaolinisierung des Feldspates, womit zugleich eine solche Auflockerung der ganzen angewitterten Gesteinsmasse eintritt, daß sie namentlich nach frostreichen Wintern in der Richtung ihrer Glimmerlagen zu einem mehr oder minder starken Haufwerke von dicken und dünnen Schieferplatten und blättrigen Stücken zerfällt. Diese Art der Zertrümmerung tritt vorzüglich da hervor, wo die Gneissmassen an Gebirgsabhängen eine stark geneigte Ablagerung besitzen; da hingegen, wo dieselben fast wagerecht abge-

¹⁾ F. Senft, Synopsis der Mineralogie und Geognosie. Bd. 2. Hannover 1876. S. 484.

lagert erscheinen, bemerkt man dieselbe oberflächlich nur wenig. Indem nun weiter jedes einzelne Trümmerstück auf ähnliche Weise wieder zerfällt, entsteht am Ende an der Oberfläche der Gneissablagerungen ein aus lauter kleinen Gneisschieferchen bestehender Grus, aus welchem zuletzt ein, durch verwitternden Glimmer ockergelb (bei Kaliglimmer) oder rothbraun (bei eisenreichem Magnesiaglimmer) gefärbter und mit Quarzkörnern, Gneissschieferchen, Feldspathsplitterchen und Glimmerschüppchen untermengter Thon entsteht.“ Wie man erkennt, handelt es sich hier, trotz eingehenderer Bezugnahme auf den petrographischen Charakter des Gneisgestein, doch nur um allgemeine Angaben, denen nichts über den Vollzug des eigentlichen chemischen Vorganges der Umwandlung zu entnehmen ist.

Sodann liegt aus dem Jahre 1884 eine Arbeit von A. Stelzner¹⁾ vor, von der man ihrem Titel nach annehmen müßte, daß sie Aufklärung über den Gneisverwitterungsprozeß brächte, was aber leider nicht der Fall ist, denn die von A. Stelzner niedergelegten Mitteilungen erstrecken sich nur auf solche zersetzen Gneise, „welche eine starke Bleichung und eine nahezu lettenartige Beschaffenheit angenommen und ihren dermaligen Zustand entweder nur durch atmosphärische Sickerwasser oder durch diejenigen Prozesse gewonnen haben, welche unsere Gangpalten mit Erzen ausfüllen“. Die lettenartigen, zersetzen Gneise fänden sich unmittelbar unter der Humusdecke und in anderem Fall spräche man von „aufgelöstem Gneiss“ als unmittelbares Muttergestein der Erzgänge. Die Angaben erstrecken sich daher nur auf Fragen der Lateralsekretion und werden von mineralogischen Gesichtspunkten geleitet. Analytisches Material ist gleichfalls nicht aufgeführt und auf den eigentlichen atmosphärischen Verwitterungsvorgang wird nicht eingegangen.

Von H. Eck²⁾ werden die Erscheinungen der Gneisverwitterung gelegentlich erwähnt, indem er sich auf Angaben von E. Weber und solche von F. Sandberger stützt. Es wird von ihm der schnelle Übergang des braunen Glimmers in Eisenoxydhydrat betont, die Umwandlung von Plagioklas und Orthoklas in Pinitoit hervorgehoben, wie überhaupt auf die mineralogische Seite des Vorgangs eingegangen. Analytisches Material fehlt abermals vollständig. Auch J. Roth³⁾

¹⁾ A. Stelzner, Studien über Freiberger Gneise und ihre Verwitterungsprodukte. N. Jahrb. f. Min. 1884, I, 271.

²⁾ H. Eck, Geognostische Beschreibung der Gegend von Baden-Baden, Rothenfels, Gernsbach und Herrenalb. Abh. kgl. preuß. geol. L.-A., N. F., H. 6, Berlin 1892, S. 57 und 71ff.

³⁾ J. Roth, Allgemeine und chemische Geologie, Bd. 3, Berlin 1893, S. 256 und 257.

stützt sich nicht auf eigene Feststellungen, nach ihm ist das Endresultat der Gneisverwitterung die Bildung „mehr oder weniger eisenhaltiger sandiger Tone“. Die von ihm mitgeteilten Analysen eines umgewandelten Gneises aus der Grube Himmelfahrt bei Freiberg i. S. nach Scheerer können nicht zur Diskussion stehen, da sie nicht „von demselben Punkte“ entnommen sind und „so sind Vergleiche nicht zulässig“. Roth stützt sich lediglich auf seinen Gewährsmann, wenn er sagt: „Nach Scheerer wird der Gneiss bei der Verwitterung bräunlich-gelb bis rostbraun, mürbe bis bröckelig, theilweise leicht zerreiblich. Vorzugsweise fand er den Feldspath verwittert, den Biotit häufig bloß oberflächlich verändert.“ E. Ramann¹⁾ lehnt sich in seiner Stellungnahme zum vorliegenden Problem zweifellos unmittelbar den Ausführungen von Senft an. Dies gilt sowohl für seine Ausführungen in seiner Bodenkunde von 1893 als auch in der zweiten Auflage von 1905, und selbst die dritte Auflage von 1911 bringt nichts Neues in besagter Richtung.

Eine dagegen etwas eingehendere Untersuchung über die Gneisverwitterung stammt aus dem Jahre 1911, und zwar von G. Rühle²⁾. Sie hat den feinkörnigen Biotitgneis an der Fahrstraße Hirzberg-St. Ottilien im Schwarzwald zum Gegenstand der Untersuchung gemacht. Die von ihm ermittelten analytischen Werte, die den auf den Verwitterungsverlauf ausgeübten Einfluß erbringen sollen, sind nachstehende, wobei jedoch darauf hingewiesen sein muß, daß sie sich für die Probe 4 nur auf den unter 0,5 mm Korngröße liegenden Anteil des aus dem anstehenden Gneis entstandenen Verwitterungslehms beziehen, so daß ein unmittelbarer Vergleich mit den drei übrigen Verwitterungsstufen nicht möglich ist, denn deren analytische Werte geben die Befunde der Gesamtgesteinsanalysen wieder. Probe 1 ist der ganz frische, ziemlich feinkörnige Biotitgneis, Probe 2 und 3 ein solcher, bei dem die Verwitterung „bereits eingesetzt“ hat bzw. „noch weiter fortgeschritten“ ist. Die auf wasserfreie Substanz aller 4 Proben umgerechneten Analysendaten sind nachstehende, während die von uns vorgenommene Umrechnung dieser Zahlen auf Molekulargewichtsprozente nachfolgendes Bild gibt (vgl. nächste Seite)

Aus diesen Zahlen läßt sich nur schwer ein zutreffendes Urteil über den stattgefundenen Verwitterungsverlauf ableiten, denn, wie schon selbst der Autor mit nachstehend wiedergegebenen Worten hervorhebt, ist ihm die Auswahl eines den natürlichen Verhältnissen entsprechenden Verwitterungsprofils nicht gelückt, denn, „wenn nun

¹⁾ E. Ramann, Forstliche Bodenkunde und Standortslehre, Berlin 1893, S. 182. — Bodenkunde 1905, S. 97. — Bodenkunde 1911, S. 587.

²⁾ G. Rühle, Über die Verwitterung von Gneis. Diss. Freiburg i. Br. 1911.

	1 %	2 %	3 %	4 %
SiO ₂	70,85	65,89	69,06	52,59
TiO ₂	1,08	0,88	0,83	1,48
Al ₂ O ₃	12,60	16,36	15,13	26,08
Fe ₂ O ₃	1,86	4,50	4,95	5,04
FeO	3,13	1,42	—	—
MgO	1,44	1,89	0,45	0,86
CaO	1,24	0,83	0,35	0,42
Na ₂ O	3,44	2,91	2,26	2,19
K ₂ O	3,64	2,63	3,46	3,66
Hydr. H ₂ O	1,21	3,43	3,61	7,68
Summe	100,52	100,74	100,10	100,00

auch“, so äußert er sich, „besonders darauf geachtet wurde, für die Analysen Stücke von möglichst gleicher Struktur und daher wohl auch ursprünglich gleicher Zusammensetzung auszuwählen, so ist dies nicht ganz gelungen; wie aus den Analysen unzweifelhaft hervorgeht, hat der am stärksten verwitterte Gneis jedenfalls eine andere Zusammensetzung gehabt als die beiden anderen“¹⁾.

	1 %	2 %	3 %	4 %
SiO ₂	74,15	67,17	70,53	51,19
TiO ₂	0,85	0,67	0,64	1,08
Al ₂ O ₃	7,76	9,81	9,09	14,95
Fe ₂ O ₃	0,73	1,72	1,89	1,84
FeO	2,73	1,20	—	—
MgO	2,26	2,28	0,69	1,26
CaO	1,39	0,91	0,38	0,44
Na ₂ O	3,49	2,87	2,24	2,06
K ₂ O	2,43	1,71	2,26	2,27
Hydr. H ₂ O	4,22	11,66	12,29	24,92
Summe	100,01	100,00	100,01	100,01

Schließt man aus dem schon erwähnten Grunde zunächst Probe 4 ganz aus der Erörterung aus, da hier, wie gleichfalls der Autor meint, eine „unmittelbare Vergleichung der Gesamtanalyse mit der des frischen Gesteins keinen Sinn hat“, so kann man, indem man den Ausfall der Befunde von Probe 2 und 3 jeweils für sich allein mit den Befunden der Probe 1, nämlich dem frischen Gestein, in Vergleich stellt, nur entnehmen, daß Kieselsäure und Titansäure in den Anfangsstadien

¹⁾ G. Rühle, a. a. O., S. 4 und 5.

der Verwitterung abgenommen, Tonerde zugenommen haben und daß unter Oxydation des Eisens dieses und die Magnesia im Falle der Probe 3 verringert worden sind. Desgleichen ist für Kalk wie Natron sowie auch im Falle der Probe 2 für das Kali eine Verminderung zu verzeichnen, während das Hydratwasser in üblicher Weise mit zunehmendem Verwitterungsgrad eine Vermehrung erfahren hat. Ein derartiges Ergebnis steht nun aber nicht mit dem von G. Bischoff aufgestellten Verhalten im Einklang, obwohl wir seinen Zahlen auch keine große Zuverlässigkeit zubilligen könnten. Rühles Zahlenwerten wäre, wenn sie als einwandfrei angesehen werden könnten, nur zu entnehmen, daß der Gneisverwitterungsvorgang lediglich durch eine Tonerde- und Hydratwasserzunahme gekennzeichnet sei, während alle sonstigen Gesteinsanteile eine Fortfuhr erlitten hätten.

Eine gleichfalls im Jahre 1911 erschienene Abhandlung von H. Gruner¹⁾, welche die Untersuchung von Verwitterungsböden des Gneises zum Gegenstand hat und reichliches Analysenmaterial beibringt, nimmt leider keine Rücksicht auf die chemische Beschaffenheit des Muttergestein und desgleichen auch nicht auf die Umwandlung desselben bis zur Bodenbildung, so daß auch sie für unsere Zwecke von keiner Bedeutung ist. Gelegentlich der Besprechung der wichtigsten Bodenarten Württembergs werden ferner von F. Plieninger²⁾ einige Angaben über die mutmaßlichen Veränderungen der im Gneis vorhandenen Mineralanteile, jedoch ohne analytische Belege, gemacht. Insbesondere legt er Gewicht auf das unterschiedliche Verhalten in der Verwitterung der Ortho-(Schapbach-)Gneise und Para-(Rench-)Gneise. Es wird darauf hingewiesen, daß erstere schwerer verwittern und sich daher wenig tief zersetzt zeigen. Sie bilden ein sandig-grusiges bis sandig-lehmiges mit Steinen durchsetztes Endprodukt der Verwitterung, das kalireich und auch gut mit Phosphorsäure ausgestattet, aber arm an Kalk ist. Die Verwitterung der Rench-gneise erfolgt schneller und es entsteht hier ein ziemlich tiefgründiger, auch mit Steinen durchsetzter Lehmboden. In ihm ist Kali reichlich, Phosphorsäure genügend vorhanden, jedoch ist er gleichfalls arm an Kalk. Die Kinzigitgneise verhalten sich als Paragneise den Rench-gneisen ähnlich.

Wie allzuspärlich jedoch unsere Kenntnisse über die Gneisverwitterung noch immer sind, geht auch ganz besonders aus den Mitteilungen

¹⁾ H. Gruner, Charakteristische Verwitterungsböden des Elstergebirges. Eine geologisch-agronomische Untersuchung. Berlin 1911, Paul Parey.

²⁾ F. Plieninger, Überblick über die wichtigeren Bodenarten Württembergs und deren Ursprungsgesteine. Festschrift zur Feier des 100jährigen Bestehens der kgl. Württ. Landw. Hochschule Hohenheim, 1918, S. 153/154.

von H. Niklas¹⁾ im Handbuch der Bodenlehre (1930) hervor, obwohl einem derartigen Werk doch die Aufgabe zufällt, das gesamte Wissen über ein jedes in dem Bereich der Bodenkunde liegendes Geschehnis möglichst erschöpfend zusammenzufassen. Dennoch findet man auch hier nur ganz allgemein gehaltene Angaben, die sich mit den bisherigen von anderer Seite gemachten und daher schon von uns dargelegten Feststellungen decken. Besonders wird betont, daß der Grad der Schieferung und deren Richtung von bedeutsamer Rolle für den Verwitterungsverlauf seien, wogegen die mineralogische Zusammensetzung und die Korngröße der Bestandteile zurücktreten oder erst in zweiter Linie in Frage kommen. Die physikalische Verwitterung herrsche, begünstigt durch die texturellen Verhältnisse, vor. Hinsichtlich des chemischen Verlaufes der Aufbereitung erfährt man auch nur: „Die Verwitterung geht um so ungestörter vor sich, je mehr der Quarz zurücktritt. Herrscht Biotit vor, so entsteht daraus Ton, der lösliche Substanzen absorptiv gebunden hält, dagegen liefert Muskovit gewisse Mengen von Nährstoffen. Für die Bildung der Feinerde kommt von den Mineralien insbesondere der Glimmer, und zwar der Biotit, in Frage.“

Ein etwas reichlicheres Analysenmaterial steht uns durch die im Jahre 1931 veröffentlichten Untersuchungen von M. Gschwind und P. Niggli²⁾ über die Gesteinsverwitterung in der Schweiz zur Verfügung, insofern diese Untersuchungen auch auf die Gneisverwitterung eingehen. Es seien hier nur die Analysenergebnisse mitgeteilt, und zwar nach Umrechnung der Originaldaten auf von Humus und von Feuchtigkeit befreite Substanz sowie auf Molekulargewichtsprozentzahlen (siehe folgende Seite):

Wie die wasser- und humusfrei berechneten Werte darstellen, ist bei dem Übergang des Gneises 1 in Bröckel oder Grus kaum, mit Ausnahme der Oxydation des Eisens, ein Unterschied in der chemischen Zusammensetzung wahrzunehmen. Auch beim Gneis 2 läßt sich gleiches hinsichtlich der Kieselsäure erkennen, jedoch ist auf Veränderung der Tonerde, des Eisens, gleichfalls bei Oxydation desselben, der Magnesia, des Kalks und auch noch des Natrons zu schließen, wogegen Kali und Hydratwassergehalt zugenommen haben. Beim Gneis 3 ist gleichfalls der Kieselsäuregehalt kaum verändert worden und

¹⁾ H. Niklas, Die Entstehung und Ausbildung der Mineralböden auf geologisch-petrographischer Grundlage. Blancks Handb. d. Bodenlehre, Bd. IV. Berlin 1930, Jul. Springer, S. 51 und 64.

²⁾ M. Gschwind und P. Niggli, Beiträge zur Geologie der Schweiz. Geotechn. Ser. XVII. Lief. Bern 1931, S. 53, 57, 64 und 75. — P. Niggli, Die chemische Gesteinsverwitterung in der Schweiz. Schweiz. mineralog.-petrograph. Mitt. 5, H. 2, 1926, 326.

1. Gneis von St. Vittore-Lumino, Misox.
2. Augengneis von Val Morobbia bei Giubiasco.
3. Biotitgneis von Giubiasco.
4. Serizit-Biotitgneis von Amsteg.
5. Gneis nördlich von Comano bei Lugano.

	1		2		3		4		5	
	frisch	Bröckel	frisch	Bröckel	frisch	Bröckel	frisch	Boden	frisch	Ge ner
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
SiO ₂	70,60	70,13	65,41	65,12	57,06	57,65	60,99	66,60	75,61	6
Al ₂ O ₃	14,65	14,45	17,23	16,36	19,40	17,83	16,14	13,39	14,13	1
Fe ₂ O ₃	1,52	2,17	1,48	1,65	1,90	3,26	0,27	4,47	1,59	
FeO	1,71	0,98	2,33	1,78	6,11	4,28	6,62	—	0,40	
MnO	0,04	0,04	0,06	0,05	0,17	0,10	0,10	0,11	—	
MgO	0,52	0,52	1,35	0,88	2,50	2,80	3,61	1,87	0,35	
CaO	2,53	2,43	4,57	3,14	1,75	2,26	1,36	1,21	0,72	
Na ₂ O	3,98	3,77	3,56	3,24	2,66	2,77	2,63	2,82	4,09	
K ₂ O	3,53	3,84	2,63	3,14	5,49	3,31	3,50	3,87	1,96	
Hydr. H ₂ O .	0,23	1,01	0,52	3,86	1,67	4,33	3,10	4,23	1,04	
CO ₂	—	—	—	—	—	—	n. b.	—		
P ₂ O ₅	0,18	0,19	0,24	/ 0,20	0,16	0,28	0,33	0,46	Sp.	9
TiO ₂	0,50	0,46	0,62	0,58	1,14	1,14	1,09	0,54	0,10	
org. Subst. .	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	—	—	
SO ₃	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	0,28	0,41	—	
Summe	99,99	99,99	100,00	100,00	100,01	100,01	100,02	99,98	99,99	100
In Molekulargewichtsprozentzahlen.										
SiO ₂	76,69	74,95	70,77	65,06	61,61	57,64	61,41	66,24	79,67	5
Al ₂ O ₃	9,36	9,09	10,96	9,62	12,32	10,49	9,56	7,84	8,76	
Fe ₂ O ₃	0,62	0,87	0,60	0,62	0,77	1,22	0,10	1,66	0,63	
FeO	1,54	0,87	2,10	1,48	5,50	3,56	5,55	—	0,35	
MnO	0,04	0,04	0,05	0,04	0,16	0,08	0,08	0,09	—	
MgO	0,85	0,83	2,19	1,32	4,05	4,20	5,45	2,79	0,55	
CaO	2,95	2,78	5,30	3,36	2,02	2,42	1,47	1,29	0,82	
Na ₂ O	4,18	3,90	3,73	3,14	2,78	2,86	2,56	2,72	4,17	
K ₂ O	2,44	2,62	1,82	2,00	3,78	2,11	2,25	2,46	1,32	
Hydr. H ₂ O .	0,83	3,60	1,88	12,85	6,01	14,43	10,40	14,02	3,65	2
P ₂ O ₅	0,08	0,08	0,11	0,08	0,07	0,12	0,14	0,19	Sp.	
TiO ₂	0,40	0,37	0,50	0,43	0,92	0,85	0,82	0,40	0,08	
SO ₃	—	—	—	—	—	—	0,21	0,30	—	
Summe	99,98	100,00	100,01	100,00	99,99	99,98	100,00	100,00	100,00	99

¹⁾ Die Analyse des im Original hier noch aufgeführten humosen Waldbodens konnte keine Berücksichtigung erfahren, da die Anlysensumme nicht 100,27 %, wie dort angegeben, beträgt, sondern nur 83,12 % und somit zweifellos nicht richtig ist; wo jedoch der Fehler liegt, kann nicht nachgewiesen werden.

auch die Tonerde sowie Eisen, Mangan und Kali haben Fortfuhr erlitten, Magnesia und Natron sind dagegen etwas erhöht worden und das Hydratwasser hat stark zugenommen. Mit dem Übergang des Gneises 4 zu Boden ist jedoch eine beträchtliche Kieselsäureanreicherung bei gleichzeitiger Abnahme von Tonerde und Eisen verbunden gewesen. Magnesia hat erhebliche Einbuße, Kalk kaum eine solche erfahren, und die Alkalien sind etwas erhöht worden, wenn nicht gleich geblieben. Das Hydratwasser ist dagegen vermehrt worden. Der Gneis 5 hat beim Übergang zur Gelberde stark an Kieselsäure eingebüßt, Aluminium und Eisen haben sich beträchtlich vermehrt, ebenso die Magnesia, ganz wenig nur der Kalk. Während aber das Natron eine starke Verminderung erlitten hat, hat sich das Kali etwas erhöht. Das Hydratwasser ist in seiner Anteilnahme ganz beträchtlich gewachsen.

Wenn somit bei den Gneisverwitterungsproben 1—4 kaum eine Einheitlichkeit in ihrem Verhalten wahrzunehmen ist, so weicht doch der Gneis 5 hierin deutlich von den übrigen 4 Gneisaufbereitungssproben ab, und zwar als eine Folge der hier unter anderen Klimaeinflüssen stattgefundenen Umwandlung in „Gelberde“.

Die Molekulargewichtsprozentzahlen lehren demgegenüber jedoch in allen Fällen, nur mit Ausnahme des Gneises 4, eine Verringerung des Kieselsäuregehaltes, gleiches hinsichtlich der Tonerde und des Eisens, jedoch ausgenommen bei der Gelberdebildung. Der Magnesia gehalt der Gneisverwitterungsstufen von 1—4 ist entweder nahezu gleich geblieben oder vermindert worden, in der Gelberde dagegen stark vermehrt worden. Der Kalk hat sich mit Ausnahme bei der Umwandlung des Gneises 2 kaum erheblich beteiligt, das Natron desgleichen auch nur untergeordnet daran teilgenommen, nur im Falle des Gneises 5 ist eine erhebliche Einbuße eingetreten und auch beim Kali liegen im allgemeinen die Verhältnisse, allerdings mit Ausnahme der starken Verminderung bei 3, derartig, nur daß im Gegensatz hierzu mit einer Zunahme **des** Kalis zu rechnen ist.

Wenn sich somit wiederum auch hier kein ganz einheitliches Bild für den Vollzug der Gneisverwitterung nachweisen läßt, so ergibt sich dennoch ein charakteristischer Unterschied in der Aufbereitungsart des Gesteins einerseits unter dem Einfluß des sog. Braunerde klimas, unter welchem die Gneise 1—4 ihre Umwandlung erfahren haben, sowie andererseits unter den Bedingungen eines mehr südlicheren Klimas, wie es sich bei der Verwitterung des Gneises 5 geltend gemacht hat. Hinsichtlich der Gesteinsverwitterung unter den Klimaverhältnissen in den tieferen Lagen der Schweiz, d. h. wie sie im Fall der Gneisproben 1—4 gekennzeichnet sind, kommt denn auch P. Niggli zu der Ansicht: „Es ist ja erstaunlich, wie sehr unsere Ver-

witterungsprodukte der Silikatgesteine den Chemismus des Muttergesteines bewahrt haben...¹⁾" „Oxydation des Eisens und Wasseraufnahme leiten den Verwitterungsprozeß ein. Quarz, Kalifeldspat, natronreicher Plagioklas, Muskovit, z. T. auch Biotit sind in unseren klimatischen Verhältnissen sehr widerstandsfähig, so daß die Böden von Gesteinen dieser Mineralien zunächst einen dem Muttergestein sehr ähnlichen Chemismus bewahren. Die Alkalien werden häufig in erheblichen Mengen unter Anreicherung des K₂O zurückbehalten. Besonders bemerkenswert ist, daß in diesen Gesteinen unzweifelhaft eine kleine Wegfuhr konstatiert werden kann, wobei SiO₂ sehr wenig in Mitleidenschaft gezogen wird, währenddem Eisen und auch Tonerde eher mehr in Lösung gehen²⁾.“

Über die Gneisverwitterung unter ariden Klimaverhältnissen sind sodann Untersuchungen von E. Blanck und S. Passarge³⁾ durchgeführt worden, die das nachstehende analytische Bild (S. 399) ergeben haben. Diese Daten gelangen aus dem Grunde zur Mitteilung, um die Vergleichsmöglichkeit des Verwitterungsvorganges unter den besonderen Klimaeinflüssen des ariden Gebietes mit denen der gewöhnlichen, atmosphärischen Verwitterung zur heutigen wie zur Vorzeit anzubahnen. Es handelt sich in diesen Proben jeweils um relativ frischen bzw. ganz frischen Gneis, um stärker zersetzen Gneis und schließlich um daraus hervorgegangenen Staubboden, und zwar aus drei verschiedenen Fundstellen der Wüste Schellal. Dementsprechend gehören die Proben 32, 33 und 34, sodann die Proben 38, 35 und 35 sowie 37, 36 und 36, da sie stets eine zugehörige Verwitterungsstufe bilden, zusammen.

Vergleicht man nun die Gehaltsangaben der einzelnen Bestandteile des frischen bzw. noch relativ frischen Gesteins mit den zersetzen Gesteinen, so muß man sagen, daß im allgemeinen keine allzugroßen Unterschiede in denselben vorhanden sind, wenn auch in einzelnen Fällen ein solcher zugegeben werden muß, wie besonders u. a. im zweiten Verwitterungsprofil beim Kalk und Kali, und im dritten beim Kalk, Kali und Natron, insofern als Kalk zugenommen, Kali abgenommen und Natron wieder zugenommen haben. Das Eisen hat sich bei zu meist starker Oxydation gleichfalls nahezu auf annähernd gleicher Höhe erhalten. Jedoch im Vergleich zum entstandenen Staubboden läßt sich deutlich erkennen, daß eine beträchtliche Abnahme an Kiesel-

¹⁾ P. Niggli, l. c. S. 337, im Original gesperrt.

²⁾ Ebenda, S. 345.

³⁾ E. Blanck und S. Passarge, Die chemische Verwitterung in der ägyptischen Wüste. Abh. a. d. Gebiet d. Auslandskunde, Bd. 17, S. 81, (Hamburg) 1925.

Gesamtanalyse.

	Nr. 33 %	Nr. 32 %	Nr. 34 %	Nr. 38 %	Nr. 35 %	Nr. 35 %	Nr. 37 %	Nr. 36 %	Nr. 36 %
SiO ₂ . . .	68,10	68,17	44,14	68,11	69,28	53,16	70,70	68,96	53,30
TiO ₂ . . .	0,30	0,30	0,54	0,35	0,45	0,50	0,30	0,35	0,50
Al ₂ O ₃ . . .	16,35	16,02	15,71	16,06	14,95	14,60	15,00	15,70	18,63
Fe ₂ O ₃ . . .	0,83	1,77	7,98	1,57	0,80	6,25	1,36	2,78	9,20
FeO . . .	2,40	1,92	1,85	2,15	2,62	1,34	1,75	0,74	0,67
CaO . . .	2,10	2,15	10,86	2,40	3,90	10,70	1,75	4,77	8,05
MgO . . .	1,63	1,63	6,97	1,44	0,99	4,48	0,84	0,98	3,22
K ₂ O . . .	4,34	4,22	1,14	4,25	1,79	1,65	4,52	1,42	1,63
Na ₂ O . . .	3,39	3,31	2,41	2,96	2,65	1,67	2,49	3,33	2,64
SO ₃ . . .	0,30	0,30	0,36	0,57	0,51	0,58	0,48	0,61	0,39
Glühverlust	0,67	0,61	8,32	0,46	2,57	5,04	0,70	1,03	2,21
CO ₂ . . .	(0,28)	(0,18)	(4,52)	(0,38)	(0,30)	(3,49)	(0,26)	(0,26)	(1,13)
CO ₂ aus org. Subst.	(0,22)	(0,11)	(0,46)	(0,13)	(0,13)	(0,50)	(0,08)	(0,21)	(0,32)
	100,41	100,40	100,28	100,32	100,51	99,97	99,89	100,67	100,44

Salzsäureauszug.

Laugelösl.									
SiO ₂ . . .	2,50	2,33	3,27	1,99	3,27	2,52	1,74	2,27	3,58
HCl-lösl.									
SiO ₂ . . .	0,52	0,58	0,48	0,62	0,34	0,36	0,48	0,48	0,44
Gesamt- lösl. SiO ₂	3,02	2,91	3,75	2,61	3,61	2,88	2,22	2,75	4,02
Al ₂ O ₃ . . .	2,50	2,60	7,31	3,21	3,24	4,85	2,47	2,90	7,81
Fe ₂ O ₃ . . .	2,18	2,43	3,51	1,99	2,70	4,77	1,76	2,56	5,29
CaO . . .	0,62	0,50	6,36	1,46	1,40	4,06	0,68	0,56	0,92
MgO . . .	0,83	0,68	0,18	0,66	0,69	0,52	0,60	0,30	0,43
K ₂ O . . .	0,80	0,78	0,76	0,51	0,96	0,96	0,60	0,69	1,39
Na ₂ O . . .	0,42	0,41	0,68	0,55	0,19	0,48	0,37	0,26	0,60
SO ₃ . . .	0,30	0,30	0,36	0,57	0,51	0,58	0,48	0,61	0,39
CO ₂ . . .	0,28	0,18	4,52	0,38	0,30	3,49	0,26	0,26	1,13

säure stattgefunden hat, und die Verminderung an Tonerde zwar nicht sehr groß gewesen ist, so daß wohl auf ein Gleichbleiben der letzteren geschlossen werden darf. Der Gehalt an Eisen hat sich stark vermehrt, was auch für Kalk und Magnesia gilt, während das Kali eine Verminde-
lung erfahren hat und solches auch für das Natron mit Ausnahme im letzten Profil zutrifft. Die Schwefelsäure ist nahezu gleich geblieben,
Kohlensäure und Titansäure sowie organische Substanz haben sich etwas vermehrt. Nun könnte zwar eingewandt werden, daß der Staub-
boden eine Zu- und Auswehung von Material erfahren habe und somit nicht das unmittelbare Verwitterungsprodukt des Gneises wiedergebe.
Jedoch ein solcher Einwand würde für unsere Zwecke bedeutungs-

los sein, weil ja der Staubboden trotzdem im vorliegenden Fall unter allen Umständen das Aufbereitungsprodukt des Gneises unter ariden Klima- und topographischen Verhältnissen darstellt und daher in diesem Sinne seine volle Beweiskraft für die Ausbildung eines derartigen Verwitterungsgebildes im Gegensatz bzw. Vergleich zu anderen klimatischen Bodenformen behält.

Den Ermittlungen der Salzsäure-Auszüge ist des weiteren zu entnehmen, daß mit der Abnahme des Kieselsäuregehaltes die Löslichkeit derselben erhöht wird, gerade so wie diese bei der Tonerde, allerdings hier unter Gleichbleiben des Gesamtgehaltes, wächst. Auch Kali und Natron verringern sich, allerdings bei gleichzeitiger Löslichkeitsvermehrung, in ihrem Gehalt, jedoch bei der Magnesia ist dies umgekehrt der Fall, was doch wohl bedeutet, daß eine chemische Zersetzung bestimmter Silikatanteile des Gesteins stattfindet, bei der Kieselsäure, Kali und Natron eine Einbuße erleiden. Das Eisen beteiligt sich gleichfalls hieran, doch scheint es dabei, wie seine Löslichkeitsverhältnisse darunter, in den irreversiblen Zustand überzugehen. Die starke Vermehrung des Kalkgehaltes bringt nicht nur besonders die Beteiligung chemisch wirksamer Aufbereitungsfaktoren beim Verwitterungsvorgang zum Ausdruck, sondern läßt vermuten, daß auch einer äolischen Staubzufuhr eine Mitbeteiligung zukommt.

Für die Beurteilung des Verhaltens des Gneises unter den Verwitterungseinflüssen des heißfeuchten Klimas tropischer Gebiete stehen uns nun noch die Untersuchungsergebnisse von H. Harrassowitz¹⁾ zur Verfügung, wie sie im nachstehenden Analysenmaterial niedergelegt worden sind und uns den Übergang des Gneises zum Allit bzw. Laterit in Vorderindien wiedergeben.

1. Lateritprofil von Mount Lavinia, Kolombo.

- 10 Frischer Gneis, orthoklas- und plagioklasführend, feinkörnig.
- 7 Zersetzer Gneis.
- 5 Aus der Fleckenzone entnommener zelliger Hydrargillit, in großer Menge an Stelle der Feldspäte, in zelliger Struktur, helles Gel.
- 3 Desgleichen: reich an Gel, Hydrargillit in derben weißen Partien als unregelmäßige Bänder.
- 2 Desgleichen: kristalliner Hydrargillit, viel Gel.
- 1 Eisenkruste: reich an Gel, feinporöse Strukturen mit Eisenhydrat und Hydrargillit.

Die diesbezüglichen vom Autor wiedergegebenen Analysen sind von uns auf wasserfreie Substanz berechnet und in der zweiten Tabelle in Gestalt der Molekulargewichtsprozentzahlen aufgeführt.

¹⁾ H. Harrassowitz, Böden der tropischen Region. Blancks Handb. d. Bodenlehre, III, S. 412, Berlin 1930. — Laterit, Material und Versuch seiner erdgeschichtlichen Auswertung, Fortschr. d. Geol. u. Paläontol., V, H. 14, S. 338, 339, Berlin 1926.

	Gneis	Zersatz Allitischer Siallit					Anreicherungs- zone Siallitischer Allit
		10	7	5	3	2	
		%	%	%	%	%	
SiO ₂	64,69	64,46	52,11	49,96	47,15	34,21	
TiO ₂	0,88	0,68	0,93	0,90	0,83	1,24	
Al ₂ O ₃	17,32	19,04	29,33	16,48	25,90	26,83	
Fe ₂ O ₃	4,23	2,35	1,06	19,36	7,14	19,88	
FeO	3,97	0,73	0,46	0,72	0,86	0,66	
MgO	0,49	0,36	0,24	—	—	—	
CaO	2,11	—	—	—	—	—	
Na ₂ O	2,43	1,14	0,36	0,10	0,08	Sp.	
K ₂ O	3,00	3,87	0,98	0,25	0,15	Sp.	
Hydr. H ₂ O .	0,87	7,37	14,54	12,24	17,89	17,18	
Summe	99,99	100,00	100,01	100,01	100,00	100,00	
In Molekulargewichtsprozentzahlen.							
SiO ₂	71,41	60,62	43,24	45,78	37,36	29,42	
TiO ₂	0,73	0,48	0,58	0,62	0,49	0,80	
Al ₂ O ₃	11,25	10,53	14,30	8,88	12,07	13,58	
Fe ₂ O ₃	1,75	0,83	0,33	6,65	2,12	6,41	
FeO	3,65	0,57	0,32	0,55	0,57	0,47	
MgO	0,81	0,51	0,30	—	—	—	
CaO	2,50	—	—	—	—	—	
Na ₂ O	2,60	1,04	0,29	0,09	0,06	Sp.	
K ₂ O	2,11	2,32	0,52	0,15	0,08	Sp.	
Hydr. H ₂ O .	3,20	23,10	40,14	37,28	47,25	49,32	
	100,01	100,00	100,02	100,00	100,00	100,00	

2. Lateritprofil von Ettakot.

A Frischer, feinkörniger Quarz-Epidotgneis.

Zersatzzone

B Müibe, fast weiß, Feldspat weiß zersetzt, Glimmer schon gebleicht.

C Starke Hydrargillitbildung unter Strukturerhaltung, Glimmer stark zersetzt, fest. Epidot noch frisch.

Fleckenzone

D Sehr leicht und weich, keine dunklen Mineralien (Epidot) mehr, Glimmer hell und ganz weich, viel helles Gel, an Stelle der Feldspäte kristallines Pulver.

E Dasselbe helle Gel wie in D, helle kleine Kristalle, wohl von Hydrargillit, von Glimmer nichts mehr zu sehen.

Eisenkruste

F Typischer Zellenlaterit, helles Gel, feinste Kristalle als Hohlraumüberzug, wohl Hydrargillit darstellend.

Auch hier sind die Analysenwerte umgerechnet auf wasserfreie Substanz und als Molekulargewichtsprozentzahlen zur Wiedergabe gelangt.:

	Gneis	Zersatzone		Fleckenzone		Eisenkruste
	A %	B %	C %	D %	E %	F %
SiO ₂	64,56	69,32	48,21	58,86	52,99	14,28
TiO ₂	0,57	0,31	2,23	0,77	0,54	2,29
Al ₂ O ₃	18,79	18,07	18,48	25,34	28,47	37,23
Fe ₂ O ₃	3,75	2,28	19,21	5,92	7,26	30,12
MgO	0,91	0,47	3,50	0,15	0,19	0,27
CaO	5,14	3,75	3,89	0,66	0,27	0,74
Na ₂ O	4,63	2,98	—	—	—	—
K ₂ O	1,55	1,08	—	—	—	—
Hydr. H ₂ O .	0,11	1,74	4,48	8,30	10,29	15,07
Summe	100,01	100,00	100,00	100,00	100,01	100,00
In Molekulargewichtsprozentzahlen.						
SiO ₂	71,61	78,33	52,22	55,97	49,19	14,81
TiO ₂	0,47	0,20	1,81	0,55	0,37	1,78
Al ₂ O ₃	12,26	8,92	11,78	14,17	15,53	22,71
Fe ₂ O ₃	1,56	0,72	7,81	2,11	2,53	7,36
MgO	1,51	0,59	5,69	0,21	0,26	0,42
CaO	6,11	3,37	4,52	0,67	0,28	0,82
Na ₂ O	4,97	2,42	—	—	—	—
K ₂ O	1,10	0,58	—	—	—	—
Hydr. H ₂ O .	0,41	4,87	16,18	26,31	31,86	52,10
Summe	100,00	100,00	100,01	99,99	100,02	100,00

Zwar ist vom Autor noch ein drittes Profil von Mangalore angegeben, das zwar die nämlichen Verhältnisse erkennen läßt, aber doch nicht in so gleicher Deutlichkeit, so daß wir infolgedessen von seiner Wiedergabe abgesehen haben.

Im Fall des Profils 1 kommt die beträchtliche Verringerung der Kieselsäure sehr deutlich zum Ausdruck, gleiches gilt in bezug auf die Zunahme der Tonerde und des Eisens, wenn auch in einzelnen Stufen Schwankungen nicht zu erkennen sind. Alle übrigen Bestandteile, d. h. Erdalkalien und Alkalien sind stark verringert, ja sogar im Falle der erstenen bis zum gänzlichen Verschwinden fortgeführt worden, nur das Hydratwasser zeigt seine charakteristische hohe Vermehrung an. Es treten also die typischen Merkmale des Lateritisierungsvorganges deutlichst in Erscheinung. Profil 2 zeigt durchaus den gleichen Verlauf, jedoch in Hinsicht auf Erdalkalien und Alkalien ein sich nur für letztere einstellendes völliges Verschwinden.

Weiteres Material aus der Literatur zur Entscheidung der Frage nach dem Vollzug der chemischen Verwitterung des Gneises liegt nach unseren Feststellungen kaum vor. Es muß somit sicherlich zugegeben

werden, wie solches schon anfangs unserer diesbezüglichen Erörterungen hervorgehoben wurde, daß dasselbe nur recht dürtig erscheint. Wenigstens ist dies ganz besonders hinsichtlich des Verlaufes der „sogenannten normalen“ Verwitterung unter den gewöhnlichen atmosphärischen Verhältnissen des gemäßigen humiden Klimabereiches der Fall, denn die hierüber gewonnenen analytischen Belege lassen nicht einmal eine zufriedenstellende Einheitlichkeit erkennen, höchstens nur im Sinne einer nicht allzu erhöhten Anteilnahme aller Bestandteile daran, wenn auch trotzdem wohl einige Ausnahmen bestehen dürften, wobei allerdings nicht verkannt werden darf, daß zur Beurteilung unserer Frage eigentlich leider gar keine mehrstufigen Profile zur Verfügung stehen und die vorhandenen keine Rücksicht auf die Ausbildung des Verwitterungsbodens nehmen. Weit günstiger liegt es dagegen in den Materialien, die uns den Verwitterungsverlauf unter extremeren Klimabedingungen zur Wiedergabe bringen, wie sie uns in der Bildung der „Gelberde“, der ariden Wüstenstauberde und schließlich des Laterits aus dem Gneis entgegentreten. Hier sind deutliche, z. T. sogar durchaus beträchtliche Unterschiede feststellbar, die wesentlich von der chemischen Aufbereitungsart der „normalen Gneisverwitterung“ abweichen.

Unsere eigenen, nunmehr zu besprechenden Untersuchungen, beziehen sich zunächst auf Gneisverwitterungsaufschlüsse im nordwestlichen Spessart. Ihre Kenntnis verdanken wir der freundlichen Einführung des Herrn Dr. L. Hirsch in dieses Gebiet, wofür wir demselben auch an dieser Stelle unseren aufrichtigsten Dank aussprechen. Das für uns in Frage kommende Gebiet liegt in der Umgegend von Aschaffenburg, nördlich der Aschaff, und zeichnen sich die dort vorhandenen Verwitterungsprofile für unsere Zwecke dadurch ganz besonders als geeignet aus, daß neben einem rezenten ein solches von unzweifelhaft fossiler Beschaffenheit vorhanden ist und daß das Ausgangsmaterial beider Verwitterungsstufen nahezu dasselbe sein dürfte. Bevor wir jedoch auf die beiden Profile dieser Art, nämlich von Weiberhof und von Hösbach, beide unweit nördlich von der Staatsstraße Aschaffenburg-Lohr-Würzburg gelegen, eingehen können, sei erst auf die geologischen und petrographischen Verhältnisse dieser Gegend etwas näher Bezug genommen.

Was die petrographische Ausbildung des Gneises anbelangt, so weist H. Thürach¹⁾ darauf hin, daß die Gneise des Spessarts sehr mannigfach ausgebildet sein können. Er unterscheidet daher ebenso

¹⁾ H. Thürach, Über die Gliederung des Urgebirges im Spessart. Geognost. Jahresh., 5. Jahrg., München 1892; Kassel 1893, S. 114—116.

wie andere Autoren¹⁾ eine ganze Anzahl von Stufen des Gesteins, worauf wir aber keine Veranlassung haben, näher einzugehen. Das Hauptgestein ist der zweiglimmerige, flaserige Körnelgneis, die Goldbacher und Stockstadter Gneistufe, er ist ein meist hellrötlicher, mittelkörniger, zuweilen auch feinkörniger, uneben schieferiger, dickenbankig abgesonderter Gneis und besteht wesentlich aus hellrötlich gefärbtem Feldspat, grauem Quarz und dunklem und hellem Glimmer. Der Feldspat wird zumeist von Orthoklas gestellt, Plagioklas fehlt zwar wohl niemals ganz, ist aber doch nur untergeordnet vorhanden. Der helle Glimmer ist Kaliglimmer, der dunkle Glimmer Kalieseenglimmer, als Akzessorien kommen besonders Zirkon, Apatit und Magneteisen in Betracht, jedoch es treten auch nur kaliglimmerführende Gneise in dieser Stufe auf, desgleichen sind auch Hornblendegesteine darin entwickelt bzw. eingeschaltet. Bezuglich der Verwitterung des Gneises wird von ihm ausgeführt: „Die Verwitterung des zweiglimmerigen Körnelgneises liefert einen hellrötlichen bis hellbraunen, sandigen oder lehmig-sandigen Boden, welcher dem Getreidebau nicht sehr günstig zu sein scheint und deshalb in einem großen Teil des Gebietes . . . dem Walde überlassen bleibt“ . . . „Unter dem Löß ist der Gneis häufig zu einem rötlichen bis braunen sandigen Lehm zersetzt.“ . . . „Auch ein Zerfallen des Feldspats zu Kaolin lässt sich nicht selten beobachten²⁾.“ Jedoch analytisches Material, das diese Angaben zu stützen vermöchte, fehlt leider ganz. G. Klemm³⁾ bezweifelt demgegenüber, daß die kristallinen gneisartigen Gesteine dieser Art als echte Gneise zu gelten haben, denn er sagt: „Die ‚Gneise‘ des Spessarts zerfallen in zwei — besonders in genetischer Hinsicht — scharf gesonderte Gesteinsgruppen, für welche daher am besten der Name ‚Gneis‘ ganz aufgegeben wird, um nicht die Vorstellung gleichartiger Entstehung derselben zu erwecken⁴⁾.“ Nach ihm gehören die Gesteine der ersten Gruppe zum System von Schiefergesteinen, sie sind Umwandlungsgesteine echter Sedimente, vermutlich umgewandelte paläozoische Schichten, und zwar wahrscheinlich nach Ablagerung

¹⁾ H. Bücking, Der nordwestliche Spessart. Abh. d. kgl. preuß. geol. L.-A., N. F., H. 12, Berlin 1892. — P. M. Deml, Gesteinskundliche Untersuchungen im Vorpessart südlich der Aschaff. Abh. d. Geol. Landesuntersuchg. am Bayer. Oberbergamt, H. 5, München 1931. — G. Klemm, Über die chemischen Verhältnisse der Gesteine des kristall. Odenwaldes und des kristall. Vorpessarts. Notizbl. d. Ver. f. Erdk. u. d. Geol. Landesanst. z. Darmstadt, 5. Folge, H. 8.

²⁾ H. Thürach, l. c., S. 122.

³⁾ G. Klemm, Beiträge zur Kenntnis des kristallinen Grundgebirges im Spessart. Abh. d. Großherzogl. hess. geol. L.-A. z. Darmstadt, Bd. 2, H. 4, S. 183, Darmstadt 1895.

⁴⁾ G. Klemm, l. c., S. 246.

des produktiven Karbons entstanden. Die Gesteine der zweiten Gruppe sind Intrusivgesteine von der mineralischen Zusammensetzung und der Struktur der Granite mit Parallel- und Trümmerstruktur. Das Gestein, das für den Hösbacher Gneis in Frage kommt, gehört nach Bücking zum körnig-flaserigen Gneis (Hauptgneis, Körnelgneis), nach Thürach zur Abteilung der mittleren Gneise, und zwar des zweiglimmerigen Körnelgneises (Goldbacher Stufe), evtl. auch Mai-bacher Stufe, d. h. zum dunkelglimmerigen Körnelgneis. Ob aber bei dem Gestein unserer Probe von Hösbach zwei Glimmer vorliegen, lässt sich bei der starken Zersetzung desselben nicht mehr entscheiden, da der evtl. vorhanden gewesene dunkle Glimmer in dem Zer-setzungsprodukt des Hösbacher Gneises gebleicht sein kann. Bei dem von uns untersuchten Gneis von Weiberhof sind aber dunkle Glimmer makroskopisch, wenn auch nur zurücktretend, nachweisbar.

Dem geologischen Vorkommen nach, handelt es sich in dem Gneis von Weiberhof um ein mehr oder weniger gut zutage anstehendes Gestein, das an Ort und Stelle unmittelbar in seine rezenten Verwit-te-rungsprodukte und Boden übergeht. Weit anders liegt es aber bei dem Verwitterungsprofil des Hösbacher Vorkommens, denn dieses ist über-deckt von diluvialen Bildungen, Löß und Sanden, welch letztere den Eindruck tertiärer Gebilde machen. Nach H. Bücking ist aber folgendes festzustellen: „Das Alter aller dieser Ablagerungen hat noch nicht genauer bestimmt werden können; doch hat es fast den Anschein, als ob dieselben nicht mehr dem Tertiär, sondern dem ältesten Diluvium (Unterpleistocän) zugerechnet werden müßten. Wenigstens hat Flach¹⁾ das Alter der Ablagerungen bei Hösbach und im Maintal bei Aschaffenburg nach eingeschlossenen Käferresten als ein unter-pleistocänes bestimmt²⁾.“ Jedoch liegen diluviale Bildungen an sehr vielen Stellen des Gneisverbreitungsgebietes jener Gegend unmittel-bar auf den älteren Sedimenten und dem kristallinischen Grundgebirge, z. T. auch auf Tertiär. Sie bestehen aus Ton-, Sand-, Schotter- und Lehmablagerungen³⁾. An der Basis erscheinen die als Tertiär (bp) bezeichneten Tone und Sande. Sie treten u. a. bei Aschaffenburg und Hösbach zutage, und zwar sind hier folgende Lagen festzustellen⁴⁾:

„1. Gelber und z. T. etwas rötlicher Sand, etwa 3 m mächtig (der-selbe bildet in dem Aufschluß am Wege nach dem Bahnhof Hösbach das Liegende des Lößes).

¹⁾ Vgl. K. Flach, Die Käfer der unterpleistozänen Ablagerungen bei Hösbach. Verh. d. phys.-med. Ges. z. Würzburg, N. F. XVIII, Nr. 11, 1884.

²⁾ H. Bücking, l. c., S. 184.

³⁾ H. Bücking, l. c., S. 181.

⁴⁾ Ebenda, S. 188.

2. Bläulicher und weißlich-grauer, oder etwas gelblicher und zuweilen schwärzlicher Ton, oft reich an Pflanzenresten, und mehr untergeordnet gelblich-grauer Sand, in linsenförmig anschwellenden und hin und wieder sich auskeilenden Lagen miteinander wechselnd, etwa 5 m mächtig.

3. Schwarzer Ton, im trockenen Zustande braun und leicht aufblätternd, reich an Pflanzenresten und Käfern, 20—40 cm mächtig¹⁾.

4. Gelblicher bis rötlicher Sand, etwa $\frac{1}{4}$ m mächtig.

5. Sog. „rauher“ Kies, nicht durchteuft; offenbar aufgelöstes, zersetzes Grundgebirge.“

Des weiteren fährt er fort²⁾: „Jedenfalls haben wir es hier mit Ablagerungen zu tun, deren Entstehung in die Zeit zwischen Pliocän und Mitteldiluvium fällt; bei Seligenstadt und Umgebung scheinen die Tone und Sande ein etwas höheres (vielleicht oberpliocänes) Alter zu besitzen, während die petrographisch ganz analogen Bildungen in der Nähe von Aschaffenburg und Hösbach etwa in der Zeit des Unterdiluviums oder vielleicht auch des älteren Mitteldiluviums zur Ablagerung gelangt sind.“ Dementsprechend würde unsere Gneisverwitterung da sie unter diesen Schichten auftritt, älter sein müssen, d. h. mindestens tertiäres Alter haben, da in der ganzen Gegend über dem Gneis nur Rotliegendes und Zechstein, wenn überhaupt vorhanden, vorkommen. Zu den an manchen Stellen auftretenden derartigen Tonen sind zu rechnen solche „von einer mehr rötlichen Farbe, welche an 2 m mächtig aufgeschlossen, nördlich von Hösbach unter dem Löß hervortreten, ferner weiße, sandige Tone und reinweiße, nach oben auch wohl gelb und grau gefärbte Sande, welche oft Muskovitblättchen in großer Menge enthalten.“

„Über das relative Alter der unzweifelhaften diluvialen Bildungen“ gibt nach Bücking der jungpliocäne Ton (bp) von Somborn Aufschluß, der durch weiße, graue und gelbe Sandeinlagen mit Eisenschalen oder Schottern von einer etwa 4 cm mächtigen Lage von Lehm getrennt ist. Er tritt unter den jüngeren Diluvialbildungen und unter Geschieben des Rotliegenden auf, wenn auch nur selten gut aufgeschlossen, was für unsere Zwecke doch wohl besagen dürfte, daß der Gneis kaum unmittelbar nach dem jüngsten Tertiär zersetzt bzw. verwittert worden ist. „Dieser ältere Lehm wird von einem gelben, unten zuweilen rötlichen Sande (d₁) bedeckt, der wesentlich aus kleinen gerundeten Körnern von Quarz und etwas Feldspat oder Kaolin besteht und eine Mächtigkeit von 4 bis etwa 15 m erreicht. Er enthält ziemlich

¹⁾ In dieser Bank findet sich die Fauna und Flora Flachs.

²⁾ H. Bücking, l. c., S. 190.

häufig haselnußgroße weiße Kiesel, ist aber im allgemeinen frei von größeren Geröllen.“ In diesem in der Regel wohl geschichteten Sand besteht das Material aus teils dem Buntsandstein, teils den Konglomeraten des Rotliegenden und des Grundgebirges entstammenden Sandanteilen. „In der Bucht von Aschaffenburg läßt er sich bis zur Ziegelhütte und zum Bahnhof Hösbach hin verfolgen, wo der Löß ihn gleichfalls bedeckt.“ Seiner Lagerung und Fauna nach soll dieser Sand (d_1) den Mosbacher Sanden gleichzustellen sein.

Unter dem Sand, eventuell auch das Liegende des Lößes bildend, folgt vielerorts eine Schotter- oder Kiesablagerung, die aus sehr wechselndem Material besteht, z. T. aus Quarzit, Quarz und Glimmerschieferbruchstücken oder auch aus Geröllen von Buntsandstein, Quarzschiefer und solchen der Konglomeratbildungen des Rotliegenden und des kristallinen Grundgebirges. „Ein großer Teil der Schotter



Abb. 1.

nag sich bereits gebildet haben, als sich das Tertiärmeer zurückzog, welches . . . in der Mitteloligoänzeit größere Flächenräume bedeckte und dem ein wesentlicher Anteil an der Abtragung des westlichen Gebietes zugeschrieben werden muß. . . Auch die Schotterbildungen, welche im Aschafftale auftreten, und wesentlich aus Geschieben von einkörnigem Sandstein und Gneis bestehen, dürften den Schotterablagerungen von Altenhaßlau äquivalent sein. Das gleiche gilt von dem nur in geringer Ausdehnung sichtbaren Schotter nördlich von Hösbach im Hösbachtale, von den etwas ansehnlicheren Kiesablagerungen im Liegenden des Lößes beim Schimborn und Möbris und am Bergabhang zwischen Kleinostheim und Hörstein¹⁾.“ Aus der Gesamtheit dieser Angaben läßt sich daher wohl entnehmen, daß die Verwitterung des unter den besagten Schichten anstehenden verwitterten Gneises zur Tertiärzeit erfolgt ist. Die beigegebene Profilzeichnung gibt die Lagerungsverhältnisse des Diluviums bei Hösbach nach H. Bücking wieder²⁾.

¹⁾ Die von uns zuletzt angeführten Zitate Bückings beziehen sich auf S. 191—196 im Original.

²⁾ Vgl. H. Bücking, l. c., S. 187.

Die von uns an dem Fundort Weiberhof entnommenen Proben des unzweifelhaft rezenten Verwitterungsprofils sind folgende:

1. Noch ziemlich frischer körnig-flaseriger Gneis. Seine Gesamtfarbe ist, bedingt durch die Vorherrschaft des hellen Glimmers und des rosaroten Feldspats, eine grau- bis rosarötliche. Makroskopisch deutliche Mineralanteile sind Feldspat, grauer Quarz und silberweißer, glänzender Glimmer (Muskovit), daneben, aber stark untergeordnet, dunkler, gelbbrauner und schwarzer Glimmer.

2. Dasselbe Gestein, stärker zersetzt, zu großen Bruchstücken aufgelöst und schon zerbrechlich. Der nichtweiße Glimmer ist schon beträchtlich angegriffen, weit weniger der Quarz und der Feldspat. Die Gesamtfarbe des Gesteins ist rötlicher als die der Probe 1.

3. Gesteinsgruß desselben Materials.

4. Noch weiter aufbereitetes Material, kleingrusig und feinerdig, dem Verwitterungsboden schon nahestehend. Seine Gesamtfarbe ist schmutzig-braunrötlich, der weiße Glimmer mattglänzend geworden. Diese Probe ähnelt der Probe 1 des anschließend zu besprechenden Aufschlusses von Hösbach, allerdings nur insofern, als sie erkennen läßt, daß beide Gneisvorkommen dem gleichen Gneisgestein angehören. Die Probe 1 von Hösbach ist aber viel stärker zersetzt und von weit erdigerer Beschaffenheit, und der Glimmer ist in den noch vorhandenen, einzelnen kleinen Bruchstücken nur noch selten zu erkennen.

Die chemische Untersuchung der Proben ergab nachstehende Resultate:

Gesamtanalysen.

					wasserfrei berechnet			
	1 %	2 %	3 %	4 %	1 %	2 %	3 %	4 %
SiO ₂ . .	75,51	73,96	74,72	71,49	75,47	74,19	75,32	72,12
TiO ₂ . .	0,16	0,25	0,25	0,39	0,16	0,25	0,25	0,39
Al ₂ O ₃ . .	12,82	14,17	13,00	13,80	12,81	14,22	13,10	13,92
Fe ₂ O ₃ . .	2,22	2,30	2,63	3,27	2,22	2,31	2,65	3,30
Mn ₂ O ₄ . .	0,20	0,18	0,15	0,13	0,20	0,18	0,15	0,13
CaO . .	1,15	0,90	1,00	0,50	1,15	0,90	1,01	0,50
MgO . .	0,60	0,57	0,62	1,05	0,60	0,57	0,63	1,06
K ₂ O . .	2,80	2,34	3,43	3,38	2,80	2,35	3,46	3,41
Na ₂ O . .	2,87	3,00	1,43	1,32	2,87	3,01	1,44	1,33
P ₂ O ₅ . .	0,50	0,60	0,31	0,31	0,50	0,60	0,31	0,31
SO ₃ . .	—	Sp.	0,17	0,17	—	Sp.	0,17	0,17
Hydr. H ₂ O	1,22	1,41	1,49	3,32	1,22	1,42	1,50	3,35
Feuchtigkeit . .	0,32	0,37	0,41	0,99	—	—	—	—
	100,37	100,05	99,61	100,12	100,00	100,00	99,99	99,99

Molekulargewichtsprozentzahlen.

	1 %	2 %	3 %	4 %
SiO ₂	79,45	79,20	79,18	72,93
TiO ₂	0,13	0,20	0,19	0,30
Al ₂ O ₃	7,93	8,82	8,10	8,28
Fe ₂ O ₃	0,88	0,91	1,05	1,25
Mn ₃ O ₄	0,06	0,05	0,04	0,04
CaO	1,29	1,02	1,14	0,54
MgO	0,95	0,90	0,99	1,61
K ₂ O	1,88	1,58	2,32	2,20
Na ₂ O	2,92	3,96	1,46	1,30
P ₂ O ₅	0,22	0,26	0,14	0,13
SO ₃	—	Sp.	0,13	0,13
Hydr. H ₂ O	4,28	5,00	5,25	11,29
Summe	99,99	100,00	99,99	100,00

Aus diesen analytischen Befunden läßt sich, wenn man dem Ausfall der Analyse von Probe 2 keine wesentliche Bedeutung beimißt, da es sich hier im Grunde doch nur um eine Verschiebung infolge des etwas niedriger ausgefallenen Gehaltes an Kieselsäure handelt, recht deutlich ein durchaus regelmäßig stattgefundener Umwandlungsvorgang erkennen. Er besteht in einer, wenn auch nicht starken Abnahme der Kieselsäure und Zunahme der Sesquioxide und auch der Titansäure sowie erheblicherer Verminderung des Gehaltes an CaO und Na₂O. MgO und K₂O sind erhöht, das Mangan und die Phosphorsäure weniger, und zwar nach der negativen Seite hin, in Mitleidenschaft gezogen worden, und das Hydratwasser hat seine übliche Vermehrung erfahren. Der etwas abweichende Ausfall der Analyse der Probe 2 hängt vermutlich mit dem Beginn der Auflockerung des Gesteins zusammen, so daß der einsetzende mechanische Zerfall des Gesteins z. T. ein Abbrechen der schon teilweise etwas chemisch angegriffenen Mineralanteile hervorgerufen hat, die dann eine mechanische Entzerrung haben erfahren können. Im übrigen sind die Unterschiede zwischen den Analysen von Probe 1 und 2 nicht sehr erheblich, ausgenommen der Gehalt an Kieselsäure, Tonerde und an Alkalien. Zu folge des Ausfalls der Molekulargewichtsprozentzahlen ist jedoch zu schließen, daß mit Ausnahme für Kieselsäure, Kalk, Magnesia und Alkalien sowie des Hydratwassers diese Umsetzungen doch nur verhältnismäßig gering gewesen sind. Demzufolge liegt ein den „normalen Verhältnissen“ entsprechender Verwitterungsvorgang eines silikatischen Gesteins, wie er sich zur heutigen Zeit in unserem Klimagebiet zu vollziehen pflegt, vor. Verglichen mit den aus dem Schrifttum hinsichtlich des Vollzuges dieses Vorganges entnommenen Feststellungen

läßt sich wohl sagen, daß das vorliegende rezente Verwitterungsprofil erst die entscheidende Beantwortung der Frage nach dem wirklichen Verlauf dieses Vorganges zu erbringen vermocht hat, so daß diese Erkenntnis als eine geeignete Grundlage für die weiteren diesbezüglichen Untersuchungen und Ermittlungen dienen kann.

Das Profil von Hösbach ließ zur Zeit unseres ersten Besuches und der Probeentnahme im Jahre 1938 sowie auch 1939 etwa folgende Schichtenfolge erkennen. Zu oberst mehrere Meter Löß, darunter geschichtete, „vermutlich tertiäre“, weiß, gelb und grau gefärbte Sande, Ton und Schotter, letztere mit besonders vielen Quarzgeröllen. Diesen Deckschichten unterlagert der Gneiszersatz von durchaus weicher Beschaffenheit, jedoch die Gneistextur noch deutlich erkennen lassend. Hier sind es gelbbraun, orangerot, dunkelrot und gelbockerig sowie auch grau gefärbte Partien, die in verschiedener Mächtigkeit von mehreren Metern bis nur zu einigen Zentimetern miteinander wechseln.

Von diesen Zersetzungprodukten wurden folgende Proben zur Analyse entnommen:

Probe 1 völlig weicherdiger Gneiszersatz noch z. T. in Bruchstücken vorhanden, z. T. zu weicher grusig-körniger Masse aufgelöst. Die Farbe ist eine rötlich-violettgraue. Die Gneistextur ist in den leicht zerbrechlichen, weichen Bruchstücken noch deutlich erkennbar, von Mineralanteilen sind zur Hauptsache weiße Glimmerfetzen und Quarz noch makroskopisch feststellbar.

Probe 2 vollkommen zersetzes noch weicherdigeres Gneisaufbereitungssprodukt von roter, jedoch auch etwas violetter Farbtönung. Alle Mineralanteile sind stark zersetzt, so daß sie kaum noch zu identifizieren sind, nur weiße Glimmerfetzen, wenn auch nur selten, besser feststellbar. Einzelne Teile der zu Bruchstücken aufgelösten Masse zeigen sich auch völlig gebleicht.

Probe 4 ist im Grunde genommen nichts anderes als Probe 2, nur noch etwas weiter zersetzt, was sich sowohl auf Beschaffenheit als auch Farbtönung usw. bezieht. Hierzu ist zu bemerken, daß es sich zur Zeit der Entnahme der Proben im Aufschluß zwar noch um ein im Gesteinsverbande zusammenhängendes Gebilde handelte, dessen ganze Masse aber von so feuchter und weicher Beschaffenheit war, daß sie gewissermaßen einen dickflüssigen, halbfesten Gesteinsbrei darstellte, in den man beim Betreten bis zu einer Tiefe von etwa 30—40 cm einsank. Die ursprüngliche Beschaffenheit an Ort und Stelle ließ oder läßt jedoch noch deutlich erkennen, daß es sich in dieser Gesteinsmasse um ein Aufbereitungssprodukt des Gneises handelt, was sich aber bei den Proben nach ihrer Aufbewahrung bis zum Zeitpunkt der Analyse durch den bloßen Augenschein nur noch schwierig ent-

scheiden ließ. Während aber die Gesamtfarbe im frischen Zustand dunkelrot war, so erscheint das Material nach dem Lagern im Gefäß weit lichter rot gefärbt. Die ganze Masse ist nach dem Trocknen leicht mit den Fingern zerreibbar und von vollständig feinerdiger Beschaffenheit, nur noch einzelne feste Quarzbruchstücke sind darin vorhanden.

Probe 5. Auch diese Probe ist der Probe 2 völlig an die Seite zu stellen, nur ist ihre Färbung etwas lichter, d. h. orangerot. Es liegt hier eine krümelig zerfallene Zersatzmasse des Gneises vor, die aber nicht so tonig wie Probe 4 ist. Man geht wohl nicht fehl, anzunehmen, daß es sich in dieser Probe um eine „Varietät“ von 2 handelt, gleiches gilt auch für Probe 6, die aber gelb gefärbt ist. Soweit auch diese noch in Bruchstücken vorliegt, ist ihre Gneisnatur ersichtlich; aus der fast durchweg gelb gefärbten und zersetzen Masse heben sich einzelne weiße Glimmerfetzen sowie auch Quarze heraus. Bei der roten Varietät, d. h. der Probe 5, lassen sich die analogen Verhältnisse erkennen.

Probe 3 stellt sich als eine gelb gefärbte Tonsubstanz dar, die vermutlich durch Umschwemmung oder dgl. Umformung aus den voraufgegangenen Proben hervorgegangen ist. Daß sie dem Gneis ihre Entstehung verdankt, geht aber daraus hervor, daß eine mit ihr durchgeföhrte Aufschlämmung der feinsten Teile mit Wasser in der Sandfraktion neben weißen Glimmerteilchen ganz kleine, zumeist mit einem Überzug versehene gelb, gefärbte, ziemlich weiche Teile von vermutlich zersetzen Quarzen als noch vorhanden erkennen ließ und außerdem etwas größere, schwarz gefärbte und zudem etwas härter beschaffene, vererzte Anteile, die verhältnismäßig leicht zum Zerfall gebracht werden konnten, nachzuweisen erlaubte.

Gesamtanalysen.

	1 %	2 %	5 %	6 %	4 %	3 %
SiO ₂	67,88	65,45	64,58	64,80	60,45	34,72
TiO ₂	0,42	0,35	0,40	0,64	0,78	1,48
Al ₂ O ₃	16,75	18,72	18,62	18,08	24,63	26,77
Fe ₂ O ₃	5,07	5,35	5,35	5,53	3,35	19,40
Mn ₂ O ₄	0,60	0,58	0,30	0,20	0,15	0,80
CaO	0,46	0,32	0,30	0,25	0,50	0,50
MgO	0,25	0,25	0,83	0,67	0,38	0,83
K ₂ O	0,64	0,63	1,36	1,45	0,22	0,57
Na ₂ O	0,06	Sp.	0,08	0,05	Sp.	Sp.
P ₂ O ₅	Sp.	Sp.	0,20	0,20	Sp.	Sp.
SO ₃	0,10	0,06	Sp.	Sp.	0,15	0,13
Hydr. H ₂ O . . .	7,20	7,62	7,14	7,07	8,01	12,93
Feuchtigkeit	1,02	1,08	1,27	1,55	1,34	2,13
Summe	100,45	100,41	100,43	100,49	99,96	100,26

Wasserfrei berechnete Gesamtanalysen.

	1 %	2 %	5 %	6 %	4 %	3 %
SiO ₂	68,27	65,89	65,13	65,49	61,30	35,38
TiO ₂	0,42	0,35	0,40	0,65	0,79	1,51
Al ₂ O ₃	16,85	18,85	18,78	18,27	24,97	27,28
Fe ₂ O ₃	5,09	5,39	5,40	5,60	3,40	19,77
Mn ₃ O ₄	0,60	0,58	0,30	0,20	0,15	0,51
CaO	0,46	0,32	0,30	0,25	0,51	0,81
MgO	0,25	0,25	0,84	0,68	0,39	0,85
K ₂ O	0,64	0,63	1,37	1,47	0,22	0,58
Na ₂ O	0,06	Sp.	0,08	0,05	Sp.	Sp.
P ₂ O ₅	Sp.	Sp.	0,20	0,20	Sp.	Sp.
SO ₃	0,10	0,06	Sp.	Sp.	0,15	0,13
Hydr. H ₂ O .	7,24	7,67	7,20	7,15	8,12	13,18
Summe	99,98	99,99	100,00	100,01	100,00	100,00

Molekulargewichtsprozentzahlen.

	1 %	2 %	5 %	6 %	4 %	3 %
SiO ₂	64,35	62,08	61,91	62,31	57,24	33,23
TiO ₂	0,29	0,25	0,29	0,46	0,56	1,06
Al ₂ O ₃	9,34	10,45	10,50	10,23	13,94	15,10
Fe ₂ O ₃	1,80	1,91	1,92	2,00	1,21	6,96
Mn ₃ O ₄	0,15	0,14	0,07	0,06	0,04	0,20
CaO	0,46	0,32	0,31	0,26	0,52	0,51
MgO	0,35	0,35	1,20	0,97	0,55	1,19
K ₂ O	0,38	0,38	0,83	0,89	0,13	0,35
Na ₂ O	0,06	Sp.	0,07	0,05	Sp.	Sp.
P ₂ O ₅	Sp.	Sp.	0,08	0,08	Sp.	Sp.
SO ₃	0,07	0,04	Sp.	Sp.	0,11	0,09
Hydr. H ₂ O .	22,75	24,09	22,81	22,70	25,69	41,30
Summe	100,00	100,01	99,99	100,01	99,99	99,99

Unter der Voraussetzung, daß die Probe 1 dieses Profils gleichfalls aus demselben frischen Gneisgestein, wie wir es im Gneis von Weiberhof kennen gelernt haben, hervorgegangen ist, wofür aber, wie schon angedeutet wurde, deren Beschaffenheit spricht, ist für die vorliegenden Verwitterungsproben auf eine viel tiefer eingetretene Zersetzung zu schließen, die sich nicht nur in dem weit geringeren Gehalt an Kieselsäure und im beträchtlich höheren Gehalt an Sesquioxiden und Hydratwasser offenbart, sondern auch den Gehalt der Erdalkalien und Alkalien erheblich geringer erscheinen läßt. Jedoch gilt dieses nicht nur allgemein, sondern auch ausgehend von Probe 1, die das wohl noch am wenigsten aufbereitete Produkt darstellt, läßt sich der

tief einschneidende Verwitterungsvorgang in seinem Fortgang über die Proben 2, 5, 6 und 4 bis zur Probe 3, die wohl am meisten in Mitteidenschaft gezogen anzusehen ist, weiter verfolgen. Die Fortfuhr der Kieselsäure, der Erdalkalien; der Alkalien und des Mangans hat sich ebenso wie die Vermehrung der Tonerde, des Eisens, der Titansäure und des Hydratwassers im allgemeinen allmählich vollzogen, wenn auch der Unterschied hieran in den Proben 2, 5 und 6 nicht zu groß erscheint, so daß man diese drei Proben wohl als ein und dasselbe Aufbereitungsprodukt, nur in etwas von einander abweichender Ausbildung und Farbe, auffassen kann, wogegen Probe 4 als letztes Umwandlungsprodukt *in situ* anzusehen ist, das sich allerdings in seinem Gehalt an Eisen durch einen beträchtlichen Rückgang auszeichnet. Demgegenüber haben aber Eisen und Mangan in Probe 3 ganz besonders zugenommen, so daß in letzterem Fall anscheinend mit einer Zufuhr dieser Bestandteile durch Lösungen gerechnet werden kann, ebenso wie das starke Zurücktreten der Kieselsäure und das nochmalige Anwachsen der Tonerde eventuell mit mechanischen Umwandlungsvorgängen in Verbindung gebracht werden darf, wenn man nicht gewillt ist, auch dieses Zersetzungspunkt als ein unmittelbar durch chemische Verwitterungsvorgänge erzeugtes anzusprechen.

Was nun aber besonders auffällt und worauf infolgedessen hingewiesen werden muß, ist die gute Übereinstimmung der Probe 3 in ihrer Zusammensetzung mit der des siallitischen Allits im Lateritprofil von Mount Lavinia, Kolombo (vgl. S. 401), wie überhaupt im übrigen die Proben unseres Profils den nämlichen Verwitterungsvorgang, wie er dort und auch im Lateritprofil von Ettakot zum Ausdruck kommt, wiedergeben, wenn auch nicht in gleicher Intensität, so aber doch jedenfalls durchaus dem Sinne nach. Es ist daher nicht von der Hand zu weisen, daß beim Zustandekommen der Verwitterung des Gneises von Hösbach ähnliche Bedingungen geherrscht haben dürfen, wie sie sich bei der siallitischen Allitbildung tropischer Gegenden als noch heute zustande kommend erkennen lassen, und da nun andererseits durch die geologischen Verhältnisse des Vorkommens des Verwitterungsprofils von Hösbach erwiesen wird, daß hier der Gneis seine Umwandlung zur Tertiärzeit erlitten hat, so decken sich geologischer Befund und chemischer Analysenausfall vollauf, indem sie einen wesentlich andersartigen chemischen Verwitterungsverlauf zu dieser Zeit gegenüber dem rezenten Vorgang bei Weiberhof darstellen und erkennen lassen.

Der Probe 4 haben wir aber noch unsere weitere Aufmerksamkeit geschenkt, da sie sich dem Aussehen nach gewissermaßen als ein an Ort und Stelle zur Ausbildung gelangter „Laterit“ zeigte, was aber die chemische Untersuchung nicht im vollen Umfange hat bestätigen

können. Wir haben infolgedessen dieses Verwitterungsprodukt mit Hilfe der Schlämmanalyse nach dem Verfahren von Atterberg in seine einzelnen Bestandteile zerlegt und die feinsten Anteile der chemischen Analyse unterworfen, um auf diese Weise festzustellen, ob in den feinsten Teilen wohl eine dem Laterit gleiche oder ähnliche Substanz vorläge.

Die Schlämmanalyse lieferte nachstehende Ergebnisse, wobei zu bemerken ist, daß „Rohtonanteile“ nach wiederholtem Abschlämmen nicht zu erhalten, also nicht vorhanden waren. Feiner und grober Schluff wurden zusammen abgeschlämmt, jedoch war vom feinen Schluff nur ganz wenig vorhanden, so daß sich das Verwitterungsprodukt eigentlich nur aus grobem Schluff, Mehlsand, Feinsand und Sand aufbaut, und zwar der mechanischen Analyse unter Anwendung von je 20 g Ausgangsmaterial nach, wie folgt:

Mechanische Analyse der Probe 4.

	Analyse 1	Analyse 2	Mittel	%
Feiner und grober Schluff .	5.44	5.23	5.34	26,70
Mehlsand	3.56	3.50	3.53	17,65
Feinsand	3.26	3.31	3.29	16,45
Sand	7.45	7.62	7.58	37,90
Summe	19.71	19.66	19.74	98,70
Feuchtigkeit.				1,34
				100,04 %

Die feinste Fraktion erweist sich von nachstehender chemischer Zusammensetzung und läßt daher auch auf ein allitartiges Restprodukt schließen, das dem eigentlichen Laterit allerdings noch ziemlich entfernt ist, zumal noch erhebliche Mengen von Erdalkalien und Kali vorhanden sind.

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
41,30	0,57	33,35	9,30	0,48	0,69	1,14	Sp.	Sp.	%
Hydr. H ₂ O				Feuchtigkeit			Summe		
				%			%		
				12,28			1,29		
								100,40	

Wasserfrei berechnet.

%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
41,67	0,58	33,65	9,38	0,48	0,70	1,15	Sp.	Sp.	—	—
				%			%			
				12,39			—			
								100,00		

Ein anschließend durchgeföhrter HCl-Auszug (eine halbe Stunde Kochdauer auf dem Wasserbade mit einer Salzsäure im Verhältnis von 1:1) ergab bei einem darin unlöslichen Rückstand von 67,38% und 12,30% Hydratwasser nebst 1,30% Feuchtigkeitsgehalt, 0,52% SiO₂, 8,13% Al₂O₃ und 8,37% Fe₂O₃, so daß zufolge des Ausfalls des verhältnismäßig recht hohen Gehaltes an HCl-löslicher Tonerde gleichfalls auf die allitische Beschaffenheit der feinsten Anteile geschlossen werden darf, während Fe₂O₃ fast ganz im HCl-löslichen Zustande vorliegt.

Ein gleichfalls zweifellos fossiles Gneisverwitterungsprofil tritt uns im Osterzgebirge in einem Aufschluß am Götzenbüschchen südwestlich von Ölsa zwischen Rabenau und Dippoldiswalde entgegen, welches allerdings von weit höherem geologischen Alter als das soeben besprochene Profil ist. In seinen geologischen Verhältnissen ist es eingehend schon von K. Pietzsch studiert und beschrieben worden, wenngleich die Befunde durch chemisch-analytische Untersuchungen noch keine Stütze und Auswertung erfahren haben. Trotzdem dieses Verwitterungsprofil als eine Bildung höheren Alters eigentlich nicht mehr in unseren vorgezeichneten Arbeitsbereich fällt, sind die diesbezüglichen Untersuchungen dennoch zur Ausführung gelangt, um nicht nur weiteres Vergleichsmaterial für den Verlauf der fossilen Verwitterung zu gewinnen, sondern weil auch dieser Aufschluß ganz besonders klar die Ausbildung und Entwicklung einer fossilen Verwitterungsdecke wiedergibt.

Hinsichtlich des Auftretens der fossilen Verwitterungsdecke sei zunächst auf die in Frage kommenden geologischen Verhältnisse hingewiesen. Die nach Westen am weitesten vorgeschobenen Teile des sächsischen Quadersandsteingebirges reichen bis in die Sektionen Freiberg, Freiberg-Langhennersdorf und Tharandt. „Sie bilden eine, die Unebenheiten des älteren Grundgebirges z. T. ausgleichende, mit der allgemeinen Gebirgsneigung aber gleichzeitig überaus flach nach Norden einfallende Decke, welche einerseits schon von Anfang an durch kuppenförmige Durchragungen des älteren Grundgebirges mehrfach unterbrochen wurde, andererseits durch nachträgliche Erosion in höchst unregelmäßiger Weise ausgelappt und z. T. in völlig voneinander getrennte kleinere und größere Gebiete zerschnitten worden ist¹⁾.“ Solches liegt auch im Kreidesandsteinrelikt vom Götzenbüschchen vor. Es handelt sich in den besagten Kreidebildungen um obere Kreide mit der untersten Abteilung Cenoman, bestehend zu oberst aus tonigem

¹⁾ K. Pietzsch, Erläuterungen zur geologischen Spezialkarte des Kgr. Sachsen, Bl. 81, Tharandt (A. Sauer u. R. Beck), 2. Aufl., Leipzig 1914, S. 91.

Plänersandstein, zu unterst Quadersandstein (Carinaten-Quader). Als unterstes Cenoman können auch an manchen Stellen Credneria-Schichten und Grundschorrer vorkommen. Letztere sind „meist Schotter und grobe Kiese von nuß- bis ei-, seltener faust- bis kopf-großer“ Form, meist sind sie völlig gerundet und zuweilen bestehen sie aus ziemlich eckigen Quarzfragmenten oder Quarzgeröllen, welche durch ein spärliches toniges, selten festes Zement von Eisenoxydhydrat verkittet sind, so daß nach Verlust des Bindemittels blendend weiße Gerölllager entstehen. Auch zeigen die Quarze oberflächlich wohl einen Seidenglanz, der auf eine Kieselsäurezufuhr hinweist¹⁾.

„Der Untergrund des Cenomans ist fast überall dort, wo er aus Gneis besteht, durch eine intensiv rote bis violette Färbung ausgezeichnet. Häufig ist der Gneis auch tief zerrüttet oder in eine stark tonige, rotbraune Masse umgewandelt. Diese roterdige Zersetzung der Auflagerungsfläche des Cenomans, welche man z. B. in der Nähe der Dippoldishöhe, in der Dippoldiswalder Heide und nördlich von Reinberg beobachten kann, deutet auf eine alte Landoberfläche hin, über welche das Cenomanmeer transgredierte, und deren Verwitterungsmassen es teilweise aufarbeitete. Wo die Auflagerung des Cenomans auf das Grundgebirge unmittelbar zu beobachten ist, wie am Götzenbüschchen unfern jenseits der westlichen Kartengrenze im Bereich von Blatt Tharandt, findet man die obersten Teile des geröteten Untergrundes infolge der Einwirkung der cenomanen Gewässer wieder entfärbt²⁾.“

Von einer Rötung und eigenartigen Verwitterung der Gesteine des Grundgebirges unter der Überlagerung durch Quadersandstein wird auch schon von R. Beck³⁾ berichtet, der die Rötung und Zersetzung als eine Folge reichlicher Eisenoxydausscheidung ansieht. Nach A. Sauer⁴⁾ ist „die Basis der (cenomanen) Grundkonglomerate fast überall dort durch eine intensiv rote Färbung ausgezeichnet, wo sie aus Gneis besteht. Derselbe ist gewöhnlich tief zerrüttet, augenscheinlich auch etwas aufgearbeitet und in eine stark tonige, rotbraun gefärbte Masse umgewandelt. Der die Grundlage der Kreidesandsteine bildende Porphyrr dagegen ist meist in einen rötlichen oder grauen Ton zersetzt“. Nach ihm erinnert die rotbraun gefärbte tiefgründige, lehmig-grandige Felsfläche, die abermals von den Basalschichten des

¹⁾ K. Pietzschi, Erläuterungen zur geologischen Spezialkarte des Kgr. Sachsen, Bl. 81, Kreischa, 2. Aufl., S. 94.

²⁾ Ebenda, Bl. 82, S. 73.

³⁾ R. Beck, Erl. z. Sekt. Berg-Gießhübel, 1889, S. 77. Desgl. Sekt. Kreischa-Hänichen, 1892, S. 5.

⁴⁾ A. Sauer, Sekt. Tharandt, 1891, S. 66.

Cenomans bedeckt war, an ein „Rotliegendterrain“¹⁾). Jedoch die rote lehmige Verwitterung im Untergrund des Cenomans tritt nicht nur bei Gneisen und Porphyrr auf, sondern es werden auch von ihr altpaläozoische Schiefer und Granit, wie z. B. bei Pirna in der Gegend von Dohna, betroffen. Auch W. Petraschek²⁾ stellte eine dementsprechende Rotfärbung des alten Gebirges unter den böhmischen Kreidebildungen fest.

Über den für uns zunächst in Betracht kommenden Profilfundort berichtet K. Pietzsch³⁾ folgendermaßen: „Gelegentlich der Revision zur 2. Auflage war die Auflagerung des Cenomans auf dem Gneis am Götzenbüschchen südöstlich von Rabenau gut aufgeschlossen. An der Südwestseite dieses kleinen Kreideareals war bei Sign. 361,3 unter dem Sandstein der Gneis etwa 2 m tief angeschnitten. Er besaß eine intensive violettrote Färbung, hatte aber seine Struktur vollständig behalten, obwohl sich der Feldspat unter dem Mikroskop als völlig zerstellt erwies. Die obersten 15—30 cm des Gneises, also das unmittelbar Liegende des Cenomans, waren jedoch wieder entfärbt und daher hellrötlich bis hellgelblich, z. T. auch vollkommen rein weiß geworden. Diese Entfärbung des gerötenen Gneises ist auf Klüften auch nach der Tiefe zu vorgedrungen, und zwar betrug die Breite der Entfärbungszone längs einer Kluft oben etwa 15 cm, in 1 m Tiefe aber nur noch 2—3 cm. — Auch der Porphyrr ist dort, wo er die Grundlage der Kreidesandsteine und Konglomerate bildet, meist in einen rötlichen oder grauen Ton zersetzt.“ Noch ausführlicher verbreitet er sich hierüber an anderer Stelle⁴⁾ und indem er auf die auf Spalten eintretende Entfärbung weiter eingeht, kommt er zu dem Ergebnis, daß die hierfür in Frage kommenden entfärbenden Agentien von obenher eingedrungen seien. „Daß sie aber nicht in dem Grundwasser zu suchen sind, welches die Cenomanschichten des Götzenbüschchen vor ihrer völligen Isolierung sicher ebenso reichlich bargen wie diejenigen anderer Gegenden, geht daraus hervor, daß die Entfärbung nicht auch längs solcher Spalten nach der Tiefe zu vorgedrungen ist, welche Gneis und Cenoman zusammen durchsetzen. Nur längs der präcenomanen Klüfte im Gneis ist die Bleichung vorgeschritten. Sie kann daher nur eine Folge von Agentien gewesen sein, die zur Cenoman-zeit selbst wirksam gewesen sind; die Rotfärbung des Untergrundes

¹⁾ Sekt. Freiberg, 2. Aufl., 1900, S. 54.

²⁾ W. Petraschek, Über den Untergrund der Kreide und über präkretatische Schichtenverschiebungen in Nordböhmen. Jb. d. k. k. geol. Reichsanst. 1910, S. 179—214.

³⁾ K. Pietzsch, Erl. z. Sekt. Tharandt, S. 93.

⁴⁾ K. Pietzsch, Verwitterungserscheinungen der Auflagerungsfläche des sächsischen Cenomans. Z. d. Dtsch. Geol. Ges., B, Monatsber. 65, 599 (1913).

aber muß schon vor der cenomanen Transgression bestanden haben. Auch an anderen Stellen wurden die obersten Schichten unter dem Cenoman gebleicht angetroffen, ohne daß allerdings gleichzeitig auch das gerötete Liegende überall mit aufgeschlossen gewesen wäre", wie solches am Hochbehälter westlich von Dohna, südlich von Dresden, beim intensiv geröteten Granit zu beobachten sei.

Von der Lokalität Götzenbüschchen wurden von uns folgende Verwitterungsstufen des Gneises entnommen und untersucht:

Probe 1. Ziemlich frischer Biotitgneis von dunkler, schwärzlicher Farbe, infolge des Vorherrschens von Biotit. Auch brauner (bronze-farbiger) und weißer Glimmer sind untergeordnet vorhanden. Der Gneis ist z. T. stark gefaltet.

Probe 3. Ein zwar noch durchaus fester, aber gänzlich umgewandelter Gneis von violettroter Farbe. Die Textur des Gneises ist noch erkennbar, aber der Biotit nicht mehr festzustellen, nur ganz selten sind sehr kleine Fetzchen von weißem Glimmer noch erkennbar. Das ganze Gestein ist in seinen Bestandteilen durch und durch gerötet, nur die Quarzanteile etwas weniger.

Probe 4. Das gleiche Gestein wie Probe 3, jedoch zu Scherben aufgelöst und mürbe, so daß die Scherben leicht zerbrochen werden können. Färbung ebenfalls dieselbe, Gneis-Textur deutlich sichtbar, im übrigen durchaus ähnlich oder gleich der Probe 3.

Probe 5. Dieselbe gleicht der Probe 4, aber ist noch weiter zerfallen, erdiger, und soweit noch festere Stücke vorhanden sind, mürber, man erkennt hier eine stärkere Verfärbung nach rot wie auch nach violett, die sich bandförmig durch das Gestein hindurchzieht und gewissermaßen die noch festeren Mineralteilchen umhüllt. Es liegt jedenfalls noch ein weitgehenderer Zersetzungszustand der Gneissmasse vor. Kleine weiße Glimmerfetzchen sind noch seltener zu erkennen. Z. T. ist die ganze Masse aber auch schon zu einer feinerdigen Substanz umgewandelt bzw. zerfallen.

Probe 6. Völlig zersetzte, rosa gefärbte, gänzlich mürbe und zerreibbare Masse, die dem Augenschein nach als ein noch stärker zersetzes Aufbereitungsprodukt des Gneises zu gelten hat.

Probe 7. Vollständig gebleichtes (kaolinitisiertes) Aufbereitungsprodukt des Gneises von weißer bis gelblich-weißer Farbe, hier und da auch wohl von lichtrötlichen Adern durchzogen bzw. durchdränkt. Es ist eine durchaus erdige Masse, die noch leichter zerdrückbar und zerreibbar als Probe 6 ist. In der erdigen Masse sind noch völlig getrübte Quarzanteile erkennbar, wohl auch noch, wenn auch nur selten, ganz kleine weiße Glimmerfetzen. In dieser Probe handelt es sich um das letzte Aufbereitungs- bzw. Zersetzungprodukt des Gneises.

Probe 2. Cenomaner Carinatenquadersandstein in üblicher Ausbildung von gelblichweißer Färbung und mittelkörniger Ausbildung.

Gesamtanalysen des Gneises und seiner Zersetzungprodukte.

	I %	3 %	4 %	5 %	6 %	7 %
SiO ₂	71,41	62,98	60,14	62,30	64,35	64,28
TiO ₂	0,63	0,75	0,91	0,95	1,02	0,99
Al ₂ O ₃	12,00	19,57	20,02	19,95	23,40	23,96
Fe ₂ O ₃	4,58	7,98	7,72	5,85	1,21	1,05
Mn ₃ O ₄	0,15	—	—	—	—	—
CaO	1,15	0,35	0,90	0,55	Sp.	Sp.
MgO	2,41	0,45	0,51	0,46	0,29	0,27
K ₂ O	2,82	0,30	0,46	0,52	0,56	0,56
Na ₂ O	3,05	Sp.	0,05	0,07	0,20	0,09
P ₂ O ₅	0,50	0,30	0,45	0,45	0,35	0,27
SO ₃	—	Sp.	0,10	0,10	Sp.	Sp.
Hydr. H ₂ O .	0,97	7,32	7,96	7,85	8,40	8,62
Feuchtigkeit	0,05	0,54	0,61	0,77	0,57	0,46
Summe	99,72	100,54	99,83	99,82	100,35	100,55

Auf wasserfreie Substanz berechnet.

	I %	3 %	4 %	5 %	6 %	7 %
SiO ₂	71,65	62,98	60,61	62,90	64,49	64,22
TiO ₂	0,63	0,75	0,92	0,96	1,02	0,99
Al ₂ O ₃	12,04	19,57	20,17	20,14	23,45	23,93
Fe ₂ O ₃	4,60	7,98	7,78	5,91	1,21	1,05
Mn ₃ O ₄	0,15	—	—	—	—	—
CaO	1,15	0,35	0,91	0,56	Sp.	Sp.
MgO	2,42	0,45	0,51	0,46	0,29	0,27
K ₂ O	2,83	0,30	0,46	0,52	0,56	0,56
Na ₂ O	3,06	Sp.	0,05	0,07	0,20	0,09
P ₂ O ₅	0,50	0,30	0,45	0,45	0,35	0,27
SO ₃	—	Sp.	0,10	0,10	Sp.	Sp.
Hydr. H ₂ O .	0,97	7,32	8,04	7,93	8,42	8,62
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00	99,99	100,00

Molekulargewichtsprozentzahlen siehe S. 420.

Wie die nachstehend angegebene Zusammenstellung der analytischen Befunde der im vorliegenden Gebiet vorkommenden Biotitgneise zeigt, ist deren chemische Zusammensetzung innerhalb gewisser Grenzen verhältnismäßig ziemlich schwankend, obgleich die einzelnen Fundorte des Gesteins nicht weit von einander abliegen. Es ist daher auch nicht anders zu erwarten, als daß der Gneis vom Götzembüschen etwas in seiner chemischen Zusammensetzung abweicht, wennschon er auch wohl in den Rahmen der übrigen Analysen ein-

Molekulargewichtsprozentzahlen.

	1 %	3 %	4 %	5 %	6 %	7 %
SiO ₂	76,19	60,67	57,60	59,30	59,33	58,85
TiO ₂	0,50	0,54	0,66	0,68	0,70	0,68
Al ₂ O ₃	7,53	11,09	11,27	11,17	12,69	12,90
Fe ₂ O ₃	1,83	2,88	2,77	2,09	0,42	0,36
Mn ₃ O ₄	0,04	—	—	—	—	—
CaO	1,31	0,36	0,92	0,57	Sp.	Sp.
MgO	3,86	0,65	0,72	0,65	0,40	0,37
K ₂ O	1,92	0,18	0,28	0,31	0,33	0,32
Na ₂ O	3,15	Sp.	0,05	0,06	0,18	0,08
P ₂ O ₅	0,22	0,12	0,18	0,18	0,14	0,10
SO ₃	—	Sp.	0,07	0,07	Sp.	Sp.
Hydr. H ₂ O .	3,44	23,50	25,47	24,92	25,82	26,33
Summe	99,99	99,99	99,99	100,00	100,01	99,99

paßt, so hat er doch einen etwas höheren Gehalt an Kieselsäure und dementsprechend etwas weniger Tonerde aufzuweisen. Sein Gehalt an Kalk ist etwas niedriger, dagegen an Magnesia etwas höher, jedoch Eisen sowie Kali und Natron weichen nur wenig von dem Gehalt der übrigen Gneise daran ab.

1. Biotitreicher, granatführender, dichter Gneis, westlich vom Bahnhof Schmiedeberg.

2. Muskovitreicher, granatfreier, dichter Gneis, nordwestlich von Oberkippsdorf.

3. Biotitreicher, dichter Gneis an der Ochsenbachstraße (Bl. Dippoldiswalde-Frauenstein).

4. Schwach flaseriger Biotitgneis am Ostrand des Blattes Dippoldiswalde-Glashütte.

	1 %	2 %	3 %	4 %	5 %	6 %	7 %	8 %	9 %
SiO ₂	70,59	70,17	70,94	67,01	67,97	65,42	68,23	67,13	62,91
TiO ₂	—	—	—	—	1,04	1,12	—	—	1,07
Al ₂ O ₃	14,14	14,79	13,58	17,18	15,09	16,95	17,20	16,50	17,39
Fe ₂ O ₃	1,82	1,91	1,30	0,88	2,27	1,36	0,18	1,24	2,64
FeO	2,75	2,15	3,04	4,15	3,02	3,44	3,48	3,70	3,22
CaO	1,20	1,73	1,83	2,08	1,61	2,26	1,28	1,36	2,18
MgO	1,98	1,75	2,04	1,44	1,28	1,87	1,78	2,06	2,37
K ₂ O	2,85	2,43	2,93	2,50	3,52	3,13	3,45	2,57	2,85
Na ₂ O	3,88	3,38	2,40	3,79	3,13	3,21	3,71	3,89	3,00
P ₂ O ₅	—	—	—	—	0,08	0,10	—	—	—
H ₂ O	1,39	1,61	1,90	1,44	1,24	1,36	1,03	1,45	1,90
Summe	100,60	99,92	99,96	100,47	100,25	100,22	100,34	99,90	99,53

5. Muskovitreicher Biotitgneis, Prießnitztal bei Glashütte.
6. Biotitgneis, Trebnitztal oberhalb Neudörfel.
7. und 8. Dünnschieferige Gneise.
9. Kleinkörnig-schuppiger, grauer Gneis, Haltestelle Ulberndorf¹⁾.

Der im Gebiet vorkommende rote Gneis ist Muskovitgneis, der graue Gneis Biotitgneis. Die Hauptgemengteile des für uns in Frage kommenden Biotitgneises sind Feldspäte (Orthoklas, Oligoklas, meist stets weiß gefärbt), Quarz und Glimmer (Biotit, Muskovit). Über-gemengteile: manchmal Granat, Sillimanit; Nebengemengteile: Apatit, Zirkon, Rutil und Eisenerze²⁾.

Vergleicht man die chemische Zusammensetzung des noch frischen Biotitgneises vom Götzenbüschchen mit der seiner Umwandlungsprodukte (vgl. S. 419), so tritt ein recht starker Unterschied deutlich vor Augen, insofern der Kieselsäuregehalt in letzteren beträchtlich abgenommen hat, die Tonerde stark erhöht worden ist, das Eisen anfangs zugenommen, dann abgenommen hat und Erdalkalien wie Alkalien, insbesondere der Kalk und das Natron, in ihrer Anteilnahme verringert worden sind. Das Hydratwasser ist wie stets erheblich vermehrt, die Titansäure desgleichen erhöht, Phosphorsäure etwas vermindert worden, und ein kleiner Gehalt an Schwefelsäure ist hinzugereten. Wenn solches ganz im allgemeinen zum Ausdruck kommt, so sind im einzelnen, d. h. innerhalb der einzelnen Stufen des Profils, diese Verschiedenheiten weniger ausgeprägt, auch geben sie sich nicht immer in der gleichen Reihenfolge zu erkennen. Jedenfalls lassen aber die Molekulargewichtsprozentzahlen deutlich auf eine Verminderung der Kieselsäure während des Verwitterungsverlaufes des Gneises schließen, gleiches trifft für die Zunahme der Tonerde, des Hydratwassers und auch der Titansäure, sowie Abnahme der Erdalkalien und Alkalien zu. D. h. es tritt uns auch hier ein Vorgang im Sinne der Verwitterung des Gneises von Hösbach entgegen, also ein solcher, der, sowohl was Ausmaß der Stoffanteilnahme als auch Richtung der Umwandlung anbetrifft, dem rezenten Verwitterungsverlauf scharf gekennzeichnet gegenübersteht. K. Pietzsch³⁾ spricht diesen Vorgang für einen lateritischen an, wenn er ausführt: „An den Stellen, wo unter dem Cenoman derartig gerötetes Grundgebirge angetroffen wurde, handelt es sich jedenfalls um Reste einer tiefgründig (lateritisch) verwitterten, älteren Landoberfläche. Beträchtliche Teile dieses alten Verwitterungsbodens wurden wohl noch vor der

¹⁾ Vgl. Erl. z. Geol. Spezialkarte von Sachsen, Sekt. 101, S. 14; Sekt. 100, S. 10; Sekt. 101, S. 10; S. 4, S. 7 u. 9.

²⁾ Vgl. Sekt. Tharandt, 2. Aufl., Sekt. 81, S. 9.

³⁾ K. Pietzsch, Z. d. Dtsch. geol. Ges., B, Monatsber. 65, 596 ff. (1913).

cenomanen Überflutung und z. T. auch durch diese wieder entfernt, so daß an manchen Stellen die obere Kreideformation auf nur wenig verwittertem Gebirge aufruht. Die oberflächliche Entfärbung des geröteten Grundgebirges unmittelbar unter dem Cenoman, wie man sie am Götzenbüschchen beobachtet, ist auf die Wirkung von organischen Stoffen und von Kohlensäure zurückzuführen, deren Anwesenheit in den Gewässern des unteren Cenomans durch die ganzen Verhältnisse der Crednerienstufe wahrscheinlich gemacht wird.“

Hinsichtlich des ursächlichen Zusammenhanges von Rotfärbung und Enteisenung argumentiert er wie folgt und gelangt somit zu der in nachstehenden Worten wiedergegebenen Auffassung: „Da die Kohlenflözchen der Crednerienstufe nicht durch Zusammenschwemmung bereits vorher gebildeter Kohlen entstanden sind, sondern der Verkohlungsprozeß der pflanzlichen Materie an Ort und Stelle vor sich gegangen ist, so müssen in den tiefsten cenomanen Schichten Wässer zirkuliert haben, welche Kohlensäure und organische Stoffe gelöst enthielten und welche deshalb auf die Gesteinsbestandteile dieser Schichten selbst ebenso wie auch jene des Untergrundes die gleichen Wirkungen auszuüben vermochten, wie sie anderenorts unter Braunkohlen- und Steinkohlenflözen beobachtet werden, nämlich kaolinische Verwitterung. Bei diesem Prozeß werden die Eisenverbindungen in die Ferroform gebracht und meist in Lösung fortgeführt.“ Die morastige Beschaffenheit am Gestade des Kreidemeeres und die Zufuhr kohlensäurehaltiger Wässer dürften nach ihm im Cenoman und Turon angehalten haben. „Terrestre Bildungen des späteren Cenomans und Turons sind jedoch nicht erhalten. Nach der Zusammensetzung der cenomanen Schichten ist also unter ihnen prinzipiell eine, wenn auch nur schwache kaolinische Verwitterungskruste des Untergrundes zu erwarten. Wenn aber tatsächlich eine rotlehmige Verwitterung des Gesteinsuntergrundes beobachtet wird, so kann eine solche eisenfixierende Verwitterung ihre Ursache nicht in der Beschaffenheit der cenomanen Gewässer haben, sie muß vielmehr bereits vor der cenomanen Transgression vorhanden gewesen sein und ist als ein Zersetzungsvorgang an einer präcenomanen Landoberfläche aufzufassen.“ Die an den Verwitterungsprodukten zu beobachtende Kaolinitierung des Feldspats und die Enteisenung ständen auch hiermit im Einklang, denn eine Untersuchung von Dünnschliffen des Gneises vom Götzenbüschchen hat nach ihm ergeben: „Daß von dem Gneis nur der Quarz und der Muskovit unzersetzt erhalten sind. Feldspat und Biotit aber sind völlig verschwunden. Der Feldspat ist in schwach doppelbrechende kaolinische Massen umgewandelt. Die von Eisenoxyd und Eisenoxydhydraten pigmentierten Striemen und Flasern dürften den ehemaligen

Biotitlamellen entsprechen. Der entfärbte Gneis unterscheidet sich im Schliff von dem geröteten nur durch das Fehlen dieser Pigmentstriemen. Aluminiumhydroxyde konnten nicht nachgewiesen werden.“ Demzufolge kommt er zu dem Endschluß: „Es liegt demnach keine präcenomane Lateritisierung, sondern nur eine präcenomane Rotlehmildung vor, die aber wohl auf ähnliche Ursachen zurückzuführen sein wird, wie die Entstehung der entsprechenden rezenten Gebilde. Auch bei der heutigen Roterdebildung der tropischen und subtropischen Länder geht die Gesteinszersetzung durchaus nicht sofort bis zum Laterit.“

Was nun schließlich die Altersfrage dieser fossilen Gneisverwitterung anbelangt, so stößt dieselbe nach dem Genannten auf erhebliche Schwierigkeiten. Um präpermische Bildung kann es sich nicht handeln, und zwar schon deswegen nicht, weil sie sich nicht bis zum Cenoman erhalten haben würde. Die Jurazeit kommt gleichfalls nicht in Frage, da bei der geringen Verbreitung von Juraschichten im vorliegenden Gebiet Sachsens und Böhmens auf starke Denudation in der Zeit vor dem Cenoman geschlossen werden muß: „Denn tatsächlich ist die stark rotlehmige Zersetzung des Grundgebirges unter der Kreide nicht überall mehr vorhanden. An manchen Orten beobachtet man nur gerötetes aber nicht stark lehmig zersetzes Gestein, an einigen anderen ist das Grundgebirge auch völlig frei von dieser Art der Verwitterung. Aber trotz dieser einschränkenden Beobachtungen, . . . ist die Verbreitung geröteten Grundgebirges unter dem Cenoman doch so beträchtlich, daß man den Eindruck gewinnt, daß die Roterdenbildung nicht sehr lange vor dem Cenoman stattgefunden hat. Allerdings mit wirklicher Sicherheit ist die Zeit dieses Vorganges nur dahin zu bestimmen, daß sie zwischen Lebacher Stufe und Cenoman liegen muß.“

Nach unseren vorliegenden Untersuchungen handelt es sich in dieser präcenomanen Verwitterung des Gneises um einen Vorgang der Entkieselung und Enteisenung einerseits sowie einer Vertonung nebst Hydratisierung andererseits, der zu einem siallatisch-allitischen Endprodukt führt. Ver- und Enteisenung stehen mit diesem Prozeß in Verbindung, insoweit als die Eisenanreicherung gemeinsam mit der Tonerdevermehrung erfolgt, jedoch die Enteisenung eine sekundäre Erscheinung darstellt, wodurch auch die weitere Erhöhung des Tonerdegehaltes und auch solche der Kieselsäure (Probe 6 und 7) ihre Erklärung finden kann. Von dem heute noch überlagernden Carinatenquadersandstein können derartige Lösungsvorgänge nicht zur Auslösung gebracht worden sein, denn dieser läßt — so glaubten wir anfangs schließen zu dürfen —, weder durch seine Beschaffenheit noch auf Grund nachfolgenden Analysenausfalls auf derartige Möglichkeiten schließen, so daß nur heute nicht mehr an Ort und Stelle

vorhandene Bedingungen dafür verantwortlich gemacht werden könnten, wie z. B. die von K. Pietzsch herangezogenen versumpften Crednerienschichten, falls nicht andere Einflüsse dafür in Frage kommen dürften, denn mit dem kaolinitisierenden Einfluß über-

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	SO_3
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
97,25	Sp.	2,55	Sp.	—	—	0,08	—	—	—
Feuchtigkeit									
%									
0,02									
Hydratwasser									
%									
0,48									
Summe									
100,38									

lagernder Moor-, Torf- und Kohlenmassen auf das unterlagernde Gestein steht es bekanntermaßen nur auf schwachen Füßen, lediglich die Auslösung einer Enteisenung kommt ihnen zu¹⁾, die auch eventuell in Anspruch genommen werden kann. Dennoch ist nicht zu erkennen, und darauf kommt es hier für unsere Zwecke an, daß die am Götzenbüschchen nachweisbare fossile Verwitterung des Gneises von der rezenten unseres Gebietes wesentlich abweicht, denn es macht sich u. a., worauf K. Pietzsch²⁾ besonders hingewiesen hat: „Bei der Anwitterung der Biotitgneise deren verhältnismäßig hoher Gehalt an Kalk-Natronfeldspat (Oligoklas) durch Kalkspatausscheidungen auf Gesteinsklüften oder bei frisch behauenen Felsen auch an der Oberfläche geltend“, und „vor ihrer Umbildung in Lehm zerfallen die grauen Gneise meist zuerst in einen lockeren Grus, der bei den grobschuppigen Abänderungen oft eine Mächtigkeit von einigen Metern erreicht, während die klein- und feinkörnigen Gneise der oberen Stufe ihrer geringen Korngröße wegen schwerer verwittern und deshalb eine weit steinigere Oberfläche erzeugen als jene. Gewöhnlich eilt die Auslaugung der eisenhaltigen Bestandteile des Gneises seinem mechanischen Zerfall nicht sehr voraus, so daß man in dem grusigen Gneisboden meist noch reichliche braune Biotitschüppchen vorfindet.“

Wenn nun die soeben mitgeteilte Analyse des Carinatenquaders auch nicht gerade dafür spricht, daß sich in demselben Lösungserscheinungen geltend gemacht haben, so haben wir doch infolge der diesbezüglichen Hinweise von K. Pietzsch diesem Umstände noch weiter Rechnung getragen, insofern als von uns bei einem zweiten Besuch des Götzenbüschchens etwaigen Umwandlungsvorgängen in dem Sand-

¹⁾ Vgl. E. Blanck und A. Rieser, Über die chemische Verwitterung des Granits unter Moorbedeckung. Chemie d. Erde 2, 15 (1926). — E. Blanck und H. Keese, Über sog. Kaolinitisierung eines Granits unter Rohhumusbedeckung im Schwarzwald. Ebenda 4, 33 (1930).

²⁾ K. Pietzsch, Erl. z. Sekt. Tharandt, 81, S. 16.

stein größere Aufmerksamkeit geschenkt wurde, jedoch nicht nur allein an dieser Lokalität, sondern auch an anderen in der näheren Umgebung anstehenden Kreidesandsteinvorkommnissen. So zeigten sich u. a. die Sandsteinbildungen der Dippoldiswalder Heide stark gelblich bis braun verfärbt, auch einzelne rot gefärbte Sandsteinlagen fanden sich im gelbbräunlichen Sandstein des Bruches beim Heidehof an der Dippoldiswalder Höhe, wogegen die weiteren Aufschlüsse dortselbst zumeist mit so viel Rohhumuslagen bedeckt und völlig bewachsen waren, daß hier nicht mehr viel der Beobachtung zugänglich war. Am Götzenbüschchen konnten in den oberen Sandsteinlagen stark gelbbraun gefärbte Partien festgestellt werden, in denen Eisenlösungen zirkuliert haben, nach der Tiefe zu war die Farbtönung aber wieder heller. Es handelt sich hier im großen und ganzen allerdings wohl nur um eine Oberflächenverwitterungerscheinung, die auf rezente Auswirkungen vermutlich zurückzuführen ist. Rein weiße Sandsteinpartien sind dort durch den unmittelbaren Abbau erschlossen und lassen, wenn auch nur auf Spalten und Kluftflächen, gelb angefärzte Sandsteinteile sichtbar werden. Gleichfalls liegen im Bereich des Götzenbüschchen-Aufschlusses auch etwas größer ausgebildete Sandsteinlagen vor, die fast schon, wenn auch nur als sehr kleinkörnige, so doch als konglomeratische Sandsteine angesprochen werden können, deren Quarzkörper einen Überzug von rot gefärbten Eisenoxydausscheidungen erkennen lassen. Von derartigen, abweichend gefärbten Ausbildungsformen wurden einige Proben der chemischen Untersuchung unterzogen, und zwar waren dies folgende:

1. Cenomaner Sandstein vom Götzenbüschchen, der stark angegriffen ist und mehr oder weniger braun angefärbt erscheint, d. h. es sind z. T. die einzelnen Quarzindividuen mit einer dunkelbraunen Masse fein überzogen. Auch sind einzelne Quarze und Bindemittelsubstanzanteile aus der Gesamtmasse herausgebrochen, so daß das Gestein ein stark angegriffenes Aussehen zeigt.

2. Ein derselben Lokalität entstammender, grobkörniger, z. T. schon fast konglomeratisch ausgebildeter Sandstein, der aus weißen Quarzkörnern aufgebaut ist, die ihre Bindemittelsubstanz z. T. verloren haben und anstatt dessen von Eisenoxydausscheidungen überzogen worden sind, so daß das Gestein stellenweise rosa bis rötlich gefärbt ist. Auch dieser Sandstein macht den Eindruck, eine ziemliche Umwandlung durchgemacht zu haben, denn auch hier sind einzelne Quarzindividuen sowie Bindemittelsubstanz aus der Masse entfernt worden, so daß ein z. T. löcheriges Sandsteingebilde vorliegt.

3. Sehr feinkörniger, fast dichter Sandstein von hellroter Färbung, entnommen dem Aufschluß am Heidehof an der Dippoldiswalder Höhe. Kleine weiße Glimmerfetzen sind in ihm mit der Lupe erkennbar,

während einzelne gröbere Quarze kaum oder doch nur selten in der feinen Sandsteinmasse in Erscheinung treten. An der Oberfläche der einzelnen Gesteinsbruchstücke ist die rote Farbe in eine bräunliche übergegangen. Diese Entfärbungszone reicht aber kaum einen Millimeter in die Tiefe, sie ist lediglich als die Folge eines Angriffes rezenter Verwitterungseinflüsse anzusehen.

Gesamtanalysen.

				wasserfrei berechnet		
	1 %	2 %	3 %	1 %	2 %	3 %
<chem>SiO2</chem>	92,57	94,06	94,81	93,27	94,62	94,77
<chem>TiO2</chem>	0,10	0,10	0,18	0,10	0,10	0,18
<chem>Al2O3</chem>	1,88	2,19	2,08	1,89	2,20	2,08
<chem>Fe2O3</chem>	0,60	0,58	0,65	0,61	0,58	0,65
<chem>CaO</chem>	0,30	0,30	0,22	0,30	0,30	0,22
<chem>MgO</chem>	0,30	0,47	0,47	0,30	0,47	0,47
<chem>K2O</chem>	0,56	0,32	0,54	0,56	0,32	0,54
<chem>Na2O</chem>	0,15	0,06	0,03	0,15	0,06	0,03
<chem>P2O5</chem>	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.
<chem>SO3</chem>	0,07	0,07	0,15	0,07	0,07	0,15
Hydr. <chem>H2O</chem>	2,72	1,26	0,91	2,74	1,27	0,91
Feuchtigkeit	0,74	0,20	0,15	—	—	—
Summe	99,99	99,61	100,19	99,99	99,99	100,00

Vergleicht man diese Befunde mit der Zusammensetzung des normal ausgebildeten und nicht verfärbten Cenomansandsteins vom Götzenbüschchen (vgl. Seite 424), so weisen alle drei Gesteine einen höheren Gehalt an Eisenoxyd, Erdalkalien und Alkalien als dieser auf, ebenso eine beträchtlich höhere Anteilnahme des Hydratwasser gehaltes, so daß ihr Kieselsäuregehalt um einige Prozente erniedrigt, ihr Gehalt an Tonerde allerdings nur wenig herabgedrückt erscheint. Eine Zufuhr von Stoffen aus Lösungen dürfte daher erfolgt sein, die nur Verwitterungseinflüssen zuzuschreiben ist. Während es sich aber in dieser Hinsicht im Falle der Probe 1 wohl nur um einen rezenten Verwitterungsvorgang gehandelt hat, scheint doch die vornehmlich sekundäre durch Eisenoxydausscheidung hervorgerufene Rotfärbung der beiden anderen Sandsteinproben ein diagenetischer Vorgang einer etwas ferner liegenden Zeit gewesen zu sein.

Eine weitere Einsicht in die Verhältnisse der präcenomanen Gneisverwitterung erhielten wir durch einen Aufschluß in der Nähe des Hafterteiches zwischen Oberhäslich und Carsdorf unweit der Staatsstraße etwas nördlich des eben genannten kleinen Teiches. Hier steht in einem Walde in größeren Brüchen cenomaner Sandstein an. Der-

selbe ist gebräunt und z. T. auch etwas gerötet, allerdings zumeist nur an seiner Oberfläche und auf Kluftflächen. Er wird, wie ein Ausbiß am Rande des Waldes dartut, von aufbereiteten Materialien unterlagert, in denen sich auch Reste des Grundkonglomerates in Gestalt quarzitischer Brocken und Gerölle reichlich vorfinden. Zur Hauptache besteht die Schuttmasse jedoch aus rötlich angefärbten oder auch hellgelblich aussehenden Gesteinsbruchstücken, die dem ersten Eindruck nach für Sandsteinrelikte gehalten werden können. Darunter folgt der eigentliche Verwitterungsschutt des unterliegenden Gneises und dann der stark violettrot gefärbte zersetzte Gneis, der dem zersetzen Gneis vom Götzenbüschchen in seiner Beschaffenheit und Farbe durchaus gleicht.

Alle drei Bildungen liegen konkordant übereinander. Aus jeder derselben wurden Proben zur Untersuchung entnommen, und zwar:

Probe 1 zersetter rotviolettfarbener Gneis, dessen weiße Glimmeranteile sich deutlich aus der fast dichten, die gneisartige Textur aber durchaus noch aufweisenden Gesamtmasse herausheben.

Probe 2 dasselbe Gestein zerfallend zu einer Grusmasse von etwas hellerer, roter Farbe. Die einzelnen Grusanteile sind mürber und z. T. schon von erdiger Beschaffenheit. Auch einzelne harte Bruchstücke sind vorhanden, ebenso wie schon ein ziemlicher Anteil zu erdiger Feinerde zerfallen ist.

Probe 3 hellrötliche Schuttmasse aus größeren, z. T. auch kleinen Gesteinsbruchstücken bestehend, von welchen einige im Innern erheblich vererzt und infolgedessen dunkelviolettfarbene erscheinen und noch als verhärtete Gneisbruchstücke zu erkennen sind, andere dagegen im Innern vollkommen entfärbt sind und dem äußeren Ansehen nach als kaolinisiert gelten können.

Ihre chemische Zusammensetzung ließ sich folgendermaßen darstellen:

	1 %	2 %	3a %	3b %
SiO ₂	61,63	58,23	52,20	65,38
TiO ₂	1,00	0,90	1,07	0,72
Al ₂ O ₃	18,26	19,82	18,70	23,33
Fe ₂ O ₃	8,87	10,67	18,97	1,75
Mn ₃ O ₄	Sp.	Sp.	Sp.	—
CaO	0,40	0,32	0,06	0,20
MgO	0,45	1,04	0,61	0,54
K ₂ O	1,21	0,90	0,44	0,53
Na ₂ O	0,10	0,10	0,03	0,03
P ₂ O ₅	0,47	0,44	0,44	Sp.
SO ₃	0,07	0,08	0,04	0,02
Hydr. H ₂ O	7,19	6,56	6,66	6,78
Feuchtigkeit. . . .	0,90	1,36	1,14	1,02
	100,55	100,42	100,36	100,30

Auf wasserfreie Substanz berechnet.

	1 %	2 %	3a %	3b %
SiO ₂	61,85	58,78	52,61	65,85
TiO ₂	1,00	0,91	1,08	0,73
Al ₂ O ₃	18,32	20,01	18,85	23,50
Fe ₂ O ₃	8,90	10,77	19,12	1,76
Mn ₃ O ₄	Sp.	Sp.	Sp.	—
CaO	0,40	0,32	0,06	0,20
MgO	0,45	1,05	0,61	0,54
K ₂ O	1,21	0,91	0,44	0,53
Na ₂ O	0,10	0,10	0,03	0,03
P ₂ O ₅	0,47	0,44	0,44	Sp.
SO ₃	0,07	0,08	0,04	0,02
Hydr. H ₂ O . . .	7,22	6,62	6,71	6,83
Summe	99,99	99,99	99,99	99,99

Molekulargewichtsprozentzahlen.

	1 %	2 %	3a %	3b %
SiO ₂	60,05	58,68	55,06	62,69
TiO ₂	0,73	0,68	0,85	0,52
Al ₂ O ₃	10,46	11,75	11,60	13,16
Fe ₂ O ₃	3,24	4,03	7,50	0,63
CaO	0,41	0,34	0,07	0,21
MgO	0,65	1,57	0,95	0,77
K ₂ O	0,75	0,58	0,30	0,32
Na ₂ O	0,09	0,10	0,03	0,03
P ₂ O ₅	0,19	0,19	0,19	—
SO ₃	0,05	0,06	0,03	0,01
Hydr. H ₂ O . . .	23,37	22,03	23,41	21,67
Summe	99,99	100,01	99,99	100,01

Vergleicht man zunächst die Analysenbefunde der beiden Gneisverwitterungsprofile vom Götzenbüschchen und vom Hafterteich, so fällt ihre große Ähnlichkeit ohne weiteres auf. Sie wird nicht nur dadurch hervorgerufen, daß Probe 3 vom Götzenbüschchen (siehe S. 419) und Probe 1 vom Hafterteich, die auch makroskopisch betrachtet fast identisch erscheinen, einander recht nahe stehen, sondern auch Probe 4 des ersten Profils die nämlichen Beziehungen zu Probe 2 des zweiten Profils zeigt, und dasselbe gilt für die analogen Proben 7 des ersten und 3b des zweiten Aufschlusses, wobei zu bemerken ist, daß die letztere Probe die Zusammensetzung der gebreichten Bruchstücke der Probe 3 wiedergibt. Allerdings sind dem Grade nach gewisse kleinere Unterschiede vorhanden, aber der che-

mische Gesamtcharakter erweist sich doch als sehr übereinstimmend. Nur 3a, der stark vererzte Gneis der Probe 3 des Profils 2 nimmt eine Sonderstellung ein, insofern sein Eisengehalt ganz besonders hoch ist und dadurch der Gehalt an Kieselsäure und auch an Tonerde vermindert erscheint. Es liegen in beiden Profilen im allgemeinen dieselben Erscheinungen der Aufbereitung bzw. Verwitterung vor, nur dürften sie im zweiten Profil noch etwas deutlicher zum Ausdruck kommen.

Aus den auf wasserfreie Substanz berechneten Zahlenwerten des Profils vom Hafterteich ergibt sich, daß in der Reihenfolge der Proben 1, 2 und 3a mit dem Fortschritt der Verwitterung eine beträchtliche Abnahme der Kieselsäure zu erkennen ist, ebenso wie eine starke Zunahme des Eisenoxyds hiermit parallel verläuft, während die Tonerde weniger in Mitleidenschaft gezogen worden ist. Magnesia ist gleichfalls nur wenig von dem Vorgang ergriffen worden, aber Kalk und Alkalien sowie auch Schwefelsäure haben zunehmend mit dem Grade der Verwitterung abgenommen, die Phosphorsäure hat sich dabei kaum geändert und auch das Hydratwasser ist nahezu auf gleicher Höhe geblieben, wenn auch wohl etwas abgefallen. In diesem Vorgang liegt ein solcher der Vererzung des Gneises vor, der durch die Zufuhr von Eisenlösungen hervorgerufen sein muß. Probe 3a weist demgegenüber aber eine fast völlige Entfernung des Eisens auf, so daß sie entweder als derjenige Gesteinsanteil in Anspruch genommen werden kann, der das Material für die Vererzung der Probe 3b hergegeben hat, was bei dem Vorkommen beider Anteile in ein und derselben Schicht für die Annahme sprechen würde, Vererzung und Enteisenung seien gleichzeitig nebeneinander verlaufen, oder welche Feststellung erkennen läßt, daß einem Vererzungsvorgang ein solcher der Enteisenung bzw. der Kaolinitisierung gefolgt sei, insofern als dann die in derselben Schicht angehäuften Restprodukte gemeinsam mit dem Grusanteil (Probe 2) die Endprodukte dieses letzten Vorganges darstellen. Sieht man sich hieraufhin das Analysenmaterial etwas näher an, so zeigt sich, daß die chemische Zusammensetzung der Proben 1, 2 und 3a kaum einen Verwitterungsverlauf wiedergibt, und wenn es sich in demselben trotz alledem um einen solchen gehandelt hat, so ist dieses nur unter Heranziehung des frischen Gneises vom Götzenbüschchen, der unzweifelhaft auch das Ursprungsgestein des Vorkommens vom Hafterteich darstellt, ersichtlich, ebenso wie für einen derartigen Vorgang die allerdings nur geringfügige Abnahme der Alkalien und Erdalkalien gleichfalls spricht. Es handelt sich daher vielmehr zur Hauptsache, wenn nicht fast ausschließlich, um einen Vererzungsvorgang, denn die Summe der Kieselsäure und der Sesqui-

oxyde in Höhe von 89,1% und 90,6% ist nahezu die gleiche in den drei Proben geblieben und auch die Molekulargewichtsprozentzahlen legen dar, daß eine Vermehrung des Tonerdegehaltes nur sehr untergeordnet in Frage kommt. Nur Eisenoxyd ist hinzugereten und hat den Kieselsäuregehalt innerhalb dieser drei Proben herabgedrückt. Des weiteren lehrt der chemische Befund der Probe 3b, daß es sich auch hier wieder nur um eine relative Verschiebung der Gehaltsmengen an SiO_2 , Al_2O_3 und Fe_2O_3 gehandelt haben kann, denn die Summe dieser drei Bestandteile beträgt auch hier wieder nahezu den gleichen Wert 91,2%, so daß auch bei diesem Vorgang keine Kaolinitisierung stattgefunden hat, sondern lediglich eine Bleichung infolge des Verschwindens der färbenden Eisenoxyde eingetreten ist. Auch schon der nahezu gleiche Ausfall des Hydratwassergehalts der Proben 1, 2, 3a und 3b spricht nicht sehr für einen sich stark beteiligt habenden Verwitterungsprozeß. Dieses gilt aber selbstverständlich, um es nochmals zu betonen, nur für die vier Proben vorliegenden Profils untereinander, denn daß bei der Herausbildung der Probe 1, d. h. des stark zersetzen, rotviolettfarbten Gneises die Verwitterung stark in Erscheinung getreten ist, geht nicht nur aus der Beschaffenheit dieses Gesteins unmittelbar hervor, sondern wird auch durch den markanten Unterschied in der chemischen Zusammensetzung des für ihn in Frage kommenden Ausgangsmaterials in Gestalt des frischen Gneises vom Götzenbüschchen außer Zweifel gestellt. Unter diesen obwaltenden Verhältnissen erscheint es daher sehr wohl möglich, daß die Bleichung, wie sie uns in der Probe 3b entgegentritt, eine sekundäre Erscheinung ist, die erst später durch Zufuhr eisenlösender Agentien bewirkt wurde, jedoch um einen kaolinitisierenden Vorgang handelt es sich dabei nicht.

Die Ergebnisse der Untersuchungen des Profils vom Haferteich lassen also auf die nämlichen Beziehungen, wie wir sie schon vom Profil vom Götzenbüschchen kennen gelernt haben, schließen und geben eine vollkommene Bestätigung derselben ab, wenn auch an dieser Stelle der Frage nach der Ursache der mutmaßlichen Entfärbung der geröteten und vererzten Gneisverwitterungsprodukte noch nicht näher getreten werden kann.

Aber nicht nur an der Cenomanunterlage von Gneis, sondern auch am unterlagernden Granit des sächsischen Gebirges läßt sich an manchen Orten, wie schon erwähnt, eine durch intensive Rottfärbung äußerlich gekennzeichnete tiefgründige Verwitterung erkennen. Auch diesen Verhältnissen haben wir unsere Aufmerksamkeit geschenkt, wenn sie allerdings auch nur in einem Aufschluß näher untersucht wurden. Insbesondere tritt in der Umgebung von Dohna bei Pirna

diese Rotfärbung des Granits auf, worüber schon K. Pietzsch¹⁾ folgendermaßen berichtet hat: „Der flache Untergrund des Cenomans ist an einer ganzen Reihe von Stellen im Gebiete des Dohnaer Granits und westlich von Falkenhain auch im Gebiete des Hornblendegranits intensiv gerötet; bisweilen ist mit dieser Rötung auch eine starke Vergrusung oder lehmige Zersetzung des Granits verknüpft, wie in der Kötewitzer Ziegelei im Müglitztal. Dieser Rotfärbung der Auflagerungsfläche des Cenomans, welche man auch östlich von Sürßen, am Hochbehälter nordwestlich der Schloßmühle Dohna, am Robsch sowie ‚am Tischerberg‘ in Dohna selbst beobachtet, deutet auf sub-aerische Verwitterung an einer alten Landoberfläche hin, über welche das Cenomanmeer transgredierte, und deren Verwitterungsmassen es teilweise aufarbeitete. Beachtenswert ist, daß dort, wo die unmittelbare Auflagerung der cenomanen Sedimente auf den Untergrund aufgeschlossen ist, die obersten Teile des gerötenen Grundgebirges wieder sekundär entfärbt sind, eine Erscheinung, die auf die Wirksamkeit der cenomanen Gewässer zurückzuführen ist. So ist der Granit, welcher in der Tongrube nordwestlich von der Dohnaer Schloßmühle in Gestalt einer kleinen Kuppe in das Cenoman hineinragt, völlig entfärbt und tonig-grusig zersetzt, während er an dem etwa 170 m entfernten Hochbehälter intensiv gerötet gefunden wird. Auch der rötliche Quarzporphyr des Kahlbusches wurde bei einem Hausbau an der Heidenauer Straße nördlich vom Dohnaer Friedhof unter dem auflagernden oberen Cenoman oberflächlich völlig weiß gebleicht angetroffen.“ Wir können diese Feststellungen nur bestätigen und hervorheben, daß insbesondere beim Eisenbahndurchbruch westlich von Dohna beim Hochbehälter ein tiefgründiges Verwitterungsprofil dieser Art vorliegt, woselbst es uns aber infolge der schwierigen lokalen Verhältnisse leider nicht möglich war, Proben zur chemischen Untersuchung zu entnehmen. Hier wird der stark gerötete Granit durch den Eisenbahneinschnitt aufgeschlossen und ist von roten Verwitterungsprodukten viele Meter überlagert. Nach den Ausführungen von K. Pietzsch kommen in dieser Gegend Biotitgranit und Zweiglimmergranit vor, jedoch die größere Verbreitung genießt der erstere. Es ist dies ein mittelkörniges, lichtgrau, selten schwach rötlich gefärbtes Gestein, das sich durch seinen Reichtum an Plagioklas, braunem Glimmer, dagegen durch keinen Muskovit auszeichnet, außerdem enthält es Orthoklas, Quarz sowie Apatit, Turmalin, Zirkon, Magnetit und Pyrit. Einer Analyse nach²⁾ enthält dieses Gestein:

¹⁾ K. Pietzsch, Erläuterungen zu Blatt Pirna, 2. Aufl., Leipzig 1916, S. 69.

²⁾ Vgl. Th. Scheerer, Über die chemische Constitution der Plutonite, Festschr. z. hundertjähr. Jubiläum d. kgl. sächs. Bergakademie Freiberg, Dresden 1866, S. 171; Analyse XIII. Nach K. Pietzsch, l. c. S. 19.

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
64,20	0,91	15,74	6,90	2,24	1,71	4,40	2,29	0,74	99,13 %

Der Zweiglimmergranit ist dagegen ein ziemlich dunkles Gestein von viel feinerem Korn mit besonderem Reichtum an beiden Glimmern und Quarz.

Weiter nach Osten, und zwar östlich von Berggießhübel tritt abermals Biotitgranit im Markersbacher Forstrevier in beträchtlicher Ausdehnung zutage und wird in seinem Vorkommen im Tal der Bahra, einem Nebenflüßchen der Gottleuba, von cenomanem Sandstein überlagert. Dieser sog. Markersbacher Biotitgranit unterscheidet sich wesentlich in seiner chemischen Zusammensetzung von dem Biotitgranit von Dohna, insofern er insbesondere einen weit höheren Kieselsäuregehalt hat, worauf eine von K. Pietzschi¹⁾ mitgeteilte Analyse vom Katzenkopf bei Berggießhübel hinweist und was desgleichen unsere nachfolgenden chemischen Untersuchungen bestätigen, wenngleich sich auch zu erkennen gibt, daß innerhalb des Verbreitungsgebietes dieses Biotitgranits erhebliche Verschiedenheiten in der Gesamtzusammensetzung des Gesteins bestehen. Die Analyse vom Fundort Katzenkopf zeigt nachstehende Zusammensetzung:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Li_2O	P_2O_5	H_2O	Summe
74,59	12,98	2,81	0,18	1,52	0,09	5,25	3,77	Sp.	0,25	0,53	101,97 %

Es handelt sich im Markersbacher Biotitgranit²⁾ um einen vorwiegend mittelkörnig, nur selten feinkörnig ausgebildeten Granit von lichtrötlicher Färbung. Er erweist sich im allgemeinen als glimmerarm und besteht zur Hauptsache aus Plagioklas, Orthoklas, Quarz und schwarzem und braunem Glimmer, während Muskovit nicht vorhanden ist. Der Glimmer ist ein Lithion-Eisenglimmer, von Übergemenge teilen sind stets Apatit, Zirkon, Pyrit und Magnetit vorhanden.

Unsere Untersuchungen dieses Granits und seiner Verwitterungsprodukte ersfrecken sich auf die kleinen Aufschlüsse, die im Bahrtal auf beiden Seiten des Baches und der unmittelbar daran hinführenden Straße unweit der Einmündung der Bahra in die Gottleuba anstehen, von denen der eine, auf der linken Seite des Baches an der Straße gelegene, den frischen anstehenden Granit nicht mehr erkennen läßt, sondern lediglich stark umgewandelte und rot verfärbte Verwitterungsprodukte des Gesteins in verschiedenen Stadien der Zersetzung enthält. Überlagert ist hier der Granit durch cenomanen

¹⁾ K. Pietzschi, Erl. z. Blatt Berg-Gießhübel, 2. Aufl., 1919, S. 44.

²⁾ Ebenda, S. 43.

Sandstein, der in den oberen Partien des mit Wald bestandenen Talhangs in Bänken von mürber und auch etwas festerer Beschaffenheit ansteht, die dem Plänersandstein angehören. Der tiefe Taleinschnitt hat hier den Untergrund der Kreideformation angeschnitten und somit ein unzweifelhaft fossiles, präcenomanes Verwitterungsprofil entblößt. Nur im nahen Bachbett stößt man auf noch verhältnismäßig ziemlich frischen Granit, der allerdings hier nur in großen Gerölle unter sonstigem abgerollten Gesteinsblockmaterial herumliegt. Der andere weit größere, etwa 100 m davon entfernte Granitaufschluß auf der rechten Seite des Bahratales stellt dagegen einen Steinbruch im frischen, nicht von einer fossilen Verwitterung betroffenen Zustande vor. Er gibt sich als Teil des durch die Talbildung aufgedeckten Grundgebirges zu erkennen. Auch dieser Granit ist augenscheinlich ursprünglich zwar auch vom Kreidesandstein überdeckt gewesen, denn solcher steht noch überall, wenn auch in etwas weiterer Entfernung auf der rechten Bachseite über dem Granit an, ist aber an vorliegender Lokalität erodiert worden. Im unteren Teil des Bruches steht der im Abbau begriffene frische Granit an. Etwa in seiner halben Höhe läßt sich über dem Granit eine braun gefärbte lehmig-sandige Ablagerung mit großen und kleinen Granitgerölle erkennen. Sie dürfte als eine diluviale Anschwemmung zu gelten haben und wird von zwischengelagertem Sand und Kies durchbrochen, was alles darauf hindeutet, daß man es hier mit An- und Einschwemmungsmassen zu tun hat, die wahrscheinlich zu den altdiluvialen Ausfüllungen des Bahratales gehören, von denen auch u. a. K. Pietzsch¹⁾ berichtet hat.

Darüber, nämlich an der Oberkante des Steinbruches, liegt eine Zersatzone des Granits, der ein rezentes Verwitterungsprofil in Gestalt einer Humusschicht, eines Bleich- und eines Illuvialhorizontes, gerechnet von oben nach unten, folgt. Oberhalb dieses Bruches treten nochmals in höherer Lage und entsprechend den Verhältnissen, wie sie der Abhang eines Tales mit sich bringt, etwas weiter rückwärts der Talung gelegene Granitaufschlüsse in kleineren Brüchen auf, während sich auf der anschließenden Fläche in der Höhe des oberen Abschlusses des unteren Granitsteinbruches sehr viele große Sandsteinblöcke einstellen, die meist koradiert und abgerundet sind. Sie entstammen den Sandsteinüberdeckungsschichten und sind z. T. vermutlich bei der Erosion des Bachtals entstanden, bzw. später von oben herabgerollt worden. In einem der höher gelegenen Granitbrüche oder Aufschlüsse steht abermals derselbe Granit an. Er ist auch hier in eine grusige Zersatzone übergegangen, welche rote, gelbe und auch grüne Farbtöne aufweist.

¹⁾ K. Pietzsch, a. a. O., S. 106.

Steigt man dann noch weiter den Bergabhang hinauf, so gelangt man zu einem Kreidesandsteinbruch, der alle die für diesen Sandstein so überaus charakteristischen Ausbildungsformen der Oberflächenverwitterung zeigt. Insbesondere lassen sich auf den frei-liegenden und freistehenden durcheinander gestürzten und geworfenen Sandsteinfelsen Wabenstrukturen, Eisenschwarten, Lochformen und dergleichen Gebilde als Zeugen rezenter Verwitterungseinflüsse und Folge der Zirkulation schwefelsäurehaltiger Lösungen im Gestein erkennen¹⁾). Im Walde selbst liegen allerorts auch wieder z. T. abgerollte und korradierte große Sandsteinfelsblöcke herum. Die unteren Sandsteinvorkommisse werden durch den cenomanen Carinatenquader, die oberen durch Mergel- und Tonlagen an der Basis der Labiatustufe und durch den Labiatusquader selbst gestellt.

Auf Grund der Beobachtung an Ort und Stelle dürfte die Verwitterung des Granits erst nach seiner Freilegung, d. h. nach der Talerosion stattgefunden haben, und zwar am untersten, d. h. am tiefsten gelegenen Bruch nach der diluvialen Überdeckung bzw. Einschwemmung mit Lehm, falls dieses Material nicht erst später eingeschwemmt worden ist und dann aus den überlagerten Deckschichten der seinerzeit vorhandenen Oberflächenbildungen in Gestalt schon verwitterten, umgelagerten Materials des anstehenden Gesteins stammt. Im obersten Granitaufschluß handelt es sich aber um ein *in situ* gebildetes, rezentes Aufbereitungsmaterial des Granits, so daß die Aufschlüsse auf der rechten Seite des Bahratales in allen Fällen rezentes oder doch wenigstens geologisch sehr junges Verwitterungsmaterial des Granits wiedergeben.

Aus dem ersten, zweifellos die präcenomane Verwitterung wiedergebenden Profil an der linken Seite des Bahratales wurden folgende Proben entnommen:

Probe B 1. Aus dem Bachbett der Bahra entnommener, abgerollter Granitblock. Das schon recht angegriffene und veränderte Gestein liegt noch im völlig festen Verbande vor und zeigt violett-rötliche Färbung. Alle Mineralgemengteile, soweit sie mit der Lupe zu erkennen sind, erweisen sich vollkommen getrübt und matt. Eine Anwesenheit von Glimmer ist hier makroskopisch nicht mehr festzustellen.

Probe B 2. Noch etwas stärker zersetzer Granit von mehr intensiver, roter Gesamtfarbe, dessen Gemengteile die nämliche Beschaffenheit zeigen und in dem der Glimmer gleichfalls verschwunden

¹⁾ E. Blanck, Die ariden Denudations- und Verwitterungsformen der sächsisch-böhmisichen Schweiz. Tharandt. Forstl. Jb. 73 (1922). — Derselbe, Die biologische Verwitterung als Ausfluß der in Zersetzung begriffenen organischen Substanz. Handb. d. Bodenlehre II, 263 (1929).

zu sein scheint. Das schon mürbe und leicht zerbrechliche Gestein ist durchzogen von rötlichen und auch braungelblichen Eisenauscheidungen, z. T. ist es auch schon zu grobem Grus zerfallen. Es steht am Talhang unter dem überlagernden Kreidesandstein an.

Probe B 3a. Bruchstücke eines zwar festen, jedoch stark umgewandelten und zersetzen Granitgestein von scheinbar etwas kleinerer Korngröße seiner Mineralbestandteile. Die Gesamtfarbe ist violettrotlich, insofern alle seine Mineralanteile von einem festen Überzug einer derartig gefärbten Ausscheidungsmasse bedeckt und verfestigt erscheinen. Aus der hierdurch entstandenen fast dichten Gesteinsmasse hebt sich nur noch der ganz matte Quarz hervor. Es hat den Anschein, als wenn hier ein z. T. mechanisch umgewandeltes und dann später wieder verkittetes bzw. verfestigtes Produkt eines kristallinen Gesteins (Granit) vorliegt.

Probe B 3b. Gleichfalls ein harter und fester, etwas kleinkörniger Granit von violettroter Färbung im zersetzen und umgewandelten Zustande, jedoch tritt bei ihm die Granittextur weit deutlicher als in Probe B 3a in Erscheinung. Die Mineralkörper sind gleichfalls matt, stark angegriffen und ihrer Art nach makroskopisch nur noch schwierig zu unterscheiden. Glimmer fehlen auch hier gänzlich, Feldspat und Quarz sind noch andeutungsweise unterscheidbar. Das ganze Gestein ist durch und durch gerötet.

Probe B 4. Ein zu Sand bzw. Grus aufgelöster Granitzersatz (der Probe 3) von roter Farbe.

Die chemische Gesamtanalyse dieser Proben ergab nachstehende Werte:

	B 1 %	B 2 %	B 3a %	B 3b %	B 4 %
SiO ₂	71,09	72,70	72,53	73,72	73,41
TiO ₂	0,10	0,10	0,10	0,09	0,09
Al ₂ O ₃	18,40	17,40	17,40	17,61	17,65
Fe ₂ O ₃	2,11	1,70	1,90	1,67	1,62
FeO	0,04	—	—	—	—
CaO	0,30	0,50	0,50	0,30	0,40
MgO	0,40	0,32	0,43	0,30	0,25
K ₂ O	0,51	0,44	0,70	0,33	0,40
Na ₂ O	0,10	0,08	0,11	0,06	0,13
P ₂ O ₅	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.
SO ₃	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01
Hydr. H ₂ O . . .	6,64	6,22	5,82	5,84	5,98
Feuchtigkeit . . .	0,72	0,76	0,90	0,48	0,46
Summe	100,42	100,23	100,40	100,42	100,40

Auf wasserfreie Substanz berechnet.

	B 1 %	B 2 %	B 3a %	B 3b %	B 4 %
SiO ₂	71,30	73,09	72,89	73,76	73,45
TiO ₂	0,10	0,10	0,10	0,09	0,09
Al ₂ O ₃	18,46	17,49	17,49	17,62	17,66
Fe ₂ O ₃	2,12	1,71	1,91	1,67	1,62
FeO	0,04	—	—	—	—
CaO	0,30	0,50	0,50	0,30	0,40
MgO	0,40	0,32	0,43	0,30	0,25
K ₂ O	0,51	0,44	0,70	0,33	0,40
Na ₂ O	0,10	0,08	0,11	0,06	0,13
P ₂ O ₅	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.
SO ₃	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01
Hydr. H ₂ O . . .	6,66	6,25	5,85	5,84	5,99
Summe	100,00	99,99	99,99	99,99	100,00

Molekulargewichtsprozentzahlen.

	B 1 %	B 2 %	B 3a %	B 3b %	B 4 %
SiO ₂	66,88	68,95	69,31	70,03	69,51
TiO ₂	0,07	0,07	0,07	0,06	0,06
Al ₂ O ₃	10,19	9,71	9,77	9,84	9,83
Fe ₂ O ₃	0,74	0,61	0,68	0,59	0,57
FeO	0,03	—	—	—	—
CaO	0,30	0,50	0,51	0,31	0,40
MgO	0,56	0,45	0,61	0,43	0,35
K ₂ O	0,30	0,27	0,42	0,20	0,24
Na ₂ O	0,09	0,07	0,10	0,06	0,12
SO ₃	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Hydr. H ₂ O . . .	20,82	19,37	18,52	18,48	18,90
Summe	99,99	100,01	100,00	100,01	99,99

Daß es sich in den vorliegenden Proben B 2—B 4 um einen vor der Cenomanzeit umgewandelten bzw. verwitterten Granit handelt, ergibt sich ungezwungen aus seiner Überlagerung durch das Cenoman. Jedoch innerhalb der Zusammensetzung bestehen auf Grund des Ausfalls der auf wasserfreie Substanz berechneten Analysenwerte kaum greifbare Unterschiede, obgleich doch recht deutliche Verschiedenheit in der Ausbildung der Proben zu erkennen ist. Im Vergleich zur Probe B 1, die als Flußgeröll dem Bach entnommen wurde, ist auch kein großer Unterschied festzustellen, nur daß hier der Kieselsäuregehalt etwas niedriger und der Sesquioxyd- sowie Hydratwassergehalt etwas höher ausgefallen sind, was aber eigentlich für letzteren

auch nur verhältnismäßig wenig ins Gewicht fällt. Grundlegend wird jedenfalls aber dadurch nichts geändert, sondern es läßt sich nur daraus schließen, daß auch wohl das Bachgeröll, trotzdem es sich weniger als die übrigen Proben angegriffen erweist, demselben, d.h. dem präcenoman umgewandelten Granit entstammt, indem es aus den freigelegten Schichten desselben in das Bachbett gelangt ist und dort seine Abrollung durch fließendes Wasser erfahren hat. Daß dieses tatsächlich zutrifft, lehrt denn auch der Vergleich der chemischen Zusammensetzung der Probe B 1 nicht nur mit der des frischen Markersbacher Biotitgranits vom Katzenkopf (vgl. S. 432), sondern noch viel deutlicher mit der noch nicht mitgeteilten Analyse des in der Nähe seines Fundortes auf der rechten Seite des Bahratals anstehenden, frischen Biotitgranits, wie die weiter unten angeführte Analyse darstellt. In beiden Fällen weist der frische Biotitgranit auf einen höheren Gehalt an Kieselsäure, einen beträchtlich niedrigeren an Tonerde hin, und auch der Eisengehalt stimmt nicht mit ihm überein, und ganz besonders gilt dieses für die Gehaltszahlen für Kali und Natron, sowie, wenn auch weniger für Kalk und allerdings noch weniger für Magnesia, während sogar der Wassergehalt grundverschieden ist. Nun hat aber andererseits doch der frische Biotitgranit vom Bahratal als das Ursprungsmaterial des präcenoman verwitterten oder umgebildeten Granits zu gelten und seine dementsprechende Gegenüberstellung gibt einen verhältnismäßig recht tief eingreifenden Verwitterungsvorgang für das Zustandekommen des zur präcenomanen Zeit verwitterten Gesteins wieder.

Stellt man demzufolge die Analyse des frischen Biotitgranits (vgl. S. 439) als Ausgangsmaterial an die Spitze der oben mitgeteilten Analysenwerte, so läßt sich erkennen, daß der Granit bei der präcenomanen Verwitterung an Kieselsäure eingebüßt hat, ganz besonders aber an Alkalien und auch an Kalk, während dagegen Eisen nur wenig, Tonerde und Hydratwasser stark zugenommen haben und die Magnesia nur wenig in Mitleidenschaft gezogen worden ist. Jedoch zeigt die Analyse des im Bach abgerollten Granits insofern Abweichungen als hier der Kieselsäuregehalt ganz besonders tief, der Tonerde- und auch Eisengehalt ganz besonders hoch ausgefallen sind.¹ Wenn nun auch die Molekulargewichtsprozentzahlen dasselbe Verhalten zur Wiedergabe bringen, so treten durch sie die gekennzeichneten Veränderungen sowie auch Anomalien vielleicht noch etwas scharfer hervor.

Ganz besonders eigenartig erscheint nun aber, um nochmals darauf zurückzukommen, der Befund der nahezu gleichen chemischen Zusammensetzung der vier Proben B 2, 3a, 3b und 4 trotz ihres immerhin recht deutlich abweichenden äußeren Aussehens. Auch

ist schon darauf aufmerksam gemacht worden, daß Probe 3a den Anschein erweckt, als wenn sie ein mechanisch aufbereitetes und dann wieder verkittetes Produkt sei, und daß sowohl diese wie Probe 3b als besonders fest und hart gegenüber Probe 1 und 2 erscheinen, welch letztere äußerlich mehr den Charakter eigentlicher Verwitterungsprodukte zeigen. Zu einer möglichen Deutung, wenn auch nicht etwa einer Erklärung dieses Umstandes, möge darauf hingewiesen sein, daß wir es in den vorliegenden Umwandlungsprodukten mit zeitlich sehr alten Bildungen zu tun haben, die sicherlich gegenüber den sich heute noch bildenden lockeren Verwitterungsgebilden und solchen der aus der immer noch jungen Tertiärzeit stammenden gewisse Unterschiede aufweisen dürften, da sie uns ja nicht mehr in der Gestalt eines unmittelbar hervorgegangenen, „frischen“ Verwitterungsproduktes entgegentreten, sondern in der Ausbildung eines Gesteins, weil sie nur in diesem Zustand erhaltenfähig waren. Es scheint uns aber, als wenn in diesem Umstand ein Moment vorliegt, das uns Verwitterungsbildungen aus sehr alter geologischer Zeit nicht immer ohne weiteres als solche zu erkennen erlaubt, denn wo liegt letzten Endes streng genommen und ganz allgemein betrachtet noch ein Unterschied zwischen einem Verwitterungsprodukt und einem Sedimentgestein gegeben, da die Unterschiede erwiesenermaßen doch nur gradueller Natur sind.

Anschließend möge nunmehr auf die weiteren aus dem Bahratal entnommenen Proben eingegangen werden. Es sind dies folgende:

C 1. Frischer anstehender Granit aus dem unteren Steinbruch auf der rechten Seite des Bahratals. Er ist ein lichtrosa gefärbter, kleinmittelkörniger Biotitgranit in noch völlig frischem Zustande. Seine Hauptmineralbestandteile, der rosa bis rötlich gefärbte oder auch farblose Feldspat, der fettglänzende lichte Quarz und der schwarze und braune, glänzende Glimmer, sind deutlich erkennbar. Nur auf Spaltflächen ist eine braune dünne Verwitterungshaut wahrzunehmen. Es liegt in diesem Gestein ein typischer Markersbacher Biotitgranit vor.

C 3. Mischprobe des grusigen Zersatzes des gleichen Granites von roter, gelblicher und grauer Färbung aus dem oberen Steinbruch der rechten Seite des Bahratals. Dieser Granitzersatz ist unzweifelhaft rezenter Natur.

C 2. Rötlichbraun gefärbter, eingeschwemmter, leicht lehmiger Sand mit mehr oder weniger stark abgerollten Bruchstücken, bestehend zur Hauptsache aus Gneis, Granit, Quarzit und Kreidesandsteinen verschiedener Lagen, seltener auch aus Porphyrr. Zur Analyse wurde nur das feine Material unter 2 mm Korngröße herangezogen.

B 5. Verwitterter und z. T. mürber, aus dem überlagernden Cenoman des linksseitigen Bahratals stammender Plänersandstein, dessen ursprünglich grau gefärbte Quarzkörner nur noch matt erscheinen und von einem angegriffenen, limonitischen Zement umhüllt sind bzw. durch eine limonitische Ausscheidung Verkittung erfahren haben. Der Sandstein macht einen verhältnismäßig sehr stark angegriffenen Eindruck.

Gesamtanalysen.

	C 1 %	C 3 %	C 2 %	B 5 %
SiO ₂	76,06	76,40	86,67	93,50
TiO ₂	0,09	0,07	0,11	0,15
Al ₂ O ₃	12,21	13,10	6,17	1,84
Fe ₂ O ₃	1,18	1,38	1,65	1,99
FeO	0,38	Sp.	Sp.	—
CaO	0,75	0,40	0,35	0,31
MgO	0,41	0,51	0,67	0,43
K ₂ O	4,16	4,25	2,24	0,23
Na ₂ O	3,75	0,85	0,11	0,09
P ₂ O ₅	Sp.	Sp.	0,57	—
SO ₃	0,02	0,02	0,02	—
Hydr. H ₂ O	0,77	2,52	1,14	1,15
Feuchtigkeit	0,22	0,90	0,40	0,44
Summe	100,00	100,40	100,10	100,13

Wasserfrei berechnet.

	C 1 %	C 3 %	C 2 %	B 5 %
SiO ₂	76,22	76,78	86,93	93,79
TiO ₂	0,09	0,07	0,11	0,15
Al ₂ O ₃	12,23	13,17	6,19	1,84
Fe ₂ O ₃	1,18	1,39	1,65	2,00
FeO	0,38	Sp.	Sp.	—
CaO	0,75	0,40	0,35	0,31
MgO	0,41	0,51	0,67	0,43
K ₂ O	4,17	4,27	2,25	0,23
Na ₂ O	3,76	0,85	0,11	0,09
P ₂ O ₅	Sp.	Sp.	0,57	—
SO ₃	0,02	0,02	0,02	—
Hydr. H ₂ O	0,77	2,53	1,14	1,16
Summe	99,98	99,99	99,99	100,00

Was nun zunächst die unstreitig rezente Verwitterung des Markersbacher Biotitgranites anbelangt, wie sie sich aus der Zusammensetzung des frischen Gesteins (C 1) einerseits und des Granitgruses (C 3)

andererseits ergibt, so läßt sich unter Heranziehung der auf wasserfreie Substanz umgerechneten Analysenwerte eine im großen und ganzen nur geringfügige Veränderung erkennen. Lediglich eine Abnahme des Natrons und des Kalks bei erhöhtem Hydratwassergehalt treten besonders in Erscheinung und auch schließlich noch eine Erhöhung des Gehaltes an Tonerde. Damit weist aber die rezente Verwitterung dieses Granites einen wesentlich andersartigen Verlauf als die fossile, d. h. in unserem Fall präconomane Verwitterung auf. Während nämlich, natürlich immer unter Bezug auf die Zusammensetzung des frischen Gesteins (C 1), bei der letzteren die Kieselsäure abgenommen hat, ist sie bei ersterer nahezu gleichgeblieben bzw. hat etwas zugenommen. Für die Tonerde ist im Fall der fossilen Verwitterung auf erhebliche Zunahme, im Fall der rezenten Aufbereitung nur auf ganz geringe Erhöhung zu schließen. Der Gehalt an Alkalien hat sich bei der fossilen Verwitterung sehr stark vermindert, bei der rezenten ist das Kali in seiner Anteilnahme nicht verändert worden und das Natron weit weniger als im fossilen Verwitterungsverlauf in Mitleidenschaft gezogen worden. Der Hydratwassergehalt hat zwar bei jeder Art der Verwitterung zugenommen, aber erheblich mehr im Verlauf der fossilen. Demgegenüber haben sich die Bestandteile Eisen, Magnesia, sowie auch Phosphorsäure und Schwefelsäure in beiden Fällen nahezu gleich verhalten, d. h. sie sind kaum verändert worden. Eine starke Vertonung der Granitsubstanz macht sich also gegenüber dem rezenten Verwitterungsvorgang als besonders typische Erscheinung der präconomanen Zersetzung geltend und steht damit im völligen Einklang mit dem Vollzug der gleichartigen Gneisverwitterung der Fundorte vom Götzenbüschchen und vom Hafsteich.

Die Molekulargewichtsprozentzahlen der Proben C 1 und C 3 weisen im wesentlichen auf die nämlichen Beziehungen hin, wie sie schon oben auf Grund des Ausfalls der für die von Feuchtigkeit befreite Substanz errechneten Werte geltend gemacht worden sind, denn die Erniedrigung des Gehaltes an Kalk und Natron sowie die Erhöhung des Hydratwassers bleiben auch hier gewahrt, wenn auch die Kieselsäure eine geringe Verminderung erkennen läßt und die Erhöhung an Tonerde und Eisen kaum von Bedeutung sich erweist, ebenso wie die Veränderung der Magnesia und des Kalis, wie dieses die nachstehenden Werte dartun:

Molekulargewichtsprozentzahlen.

C 1

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	SO_3	H_2O
80,62	0,07	7,61	0,47	0,34	0,85	0,65	2,82	3,85	Sp.	0,01	2,72

Summe 100,01

C 3

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	SO_3	H_2O^+
78,12	0,06	7,88	0,54	Sp.	0,43	0,77	2,77	0,84	Sp	0,01	8,58
Summe 100,00											

Die Probe C 2, die den eingeschwemmten leichtlehmigen Sand darstellt, unterscheidet sich scharf von dem rezenten Granitzersatz und dokumentiert sich dadurch als eine besondere Bildung, die Verwitterungsmaterialien von Granit wie Sandstein und auch noch von anderen Gesteinen, wie es die sie enthaltenden Gerölle zeigen, ihre Entstehung verdankt.

Der überlagernde, verwitterte Sandstein (B 5) steht in seiner Zusammensetzung den übrigen von uns untersuchten Sandsteinen (vgl. S. 426) sehr nahe und unterscheidet sich eigentlich nur durch seinen beträchtlich höheren Gehalt an Eisenoxyd, so daß die Annahme sehr wohl berechtigt erscheint, daß auch er eine nachträgliche Zufuhr von Eisen erfahren hat, das in Gestalt eines limonitischen Zements zur Abscheidung gelangt und noch weiteren Verwitterungsangriffen z. T. zum Opfer gefallen ist. Eine Zirkulation von eisenhaltigen Lösungen innerhalb der überlagernden Cenomansandsteine ist daher wohl kaum in Zweifel zu ziehen, wenngleich damit auch nicht festgestellt worden ist, wann die Bewegung des Eisens erfolgte und ob sie auf den Untergrund der Sandsteine, d. h. also auf den Gneis, Granit oder sonstige Gesteine hat zur Einwirkung gelangen können.

Nicht an allen Orten stehen nun aber als Untergrund des Cenomans kristalline Gesteine im Osterzgebirge an, sondern vielfach auch das Rotliegende. In den Steinbrüchen auf dem Horkenberg (sog. Prinzenhöhe) bei Neu-Cunnersdorf sind vom Quadersandstein unter der Werksteinbank braungelber, mürber, feinkörniger Sandstein, die Exogyrenbank und wiederum ein braungelber, mürber, feinkörniger Sandstein aufgeschlossen, welchen Schichten zu unterst eine Bank plastischen Tons folgt, die auf dem diskordant darunter liegenden Rotliegenden aufruht¹⁾). Der Ton ist durchaus weich und plastisch und hebt sich daher markant von den überlagernden festen, wenn auch mürben Sandsteinen ab, er ist zur Hauptsache rein weiß gefärbt, enthält aber Linsen größeren Umfangs eines dunkelrot gefärbten, gleichfalls plastischen Tons. Wir haben auch von diesen beiden Tonen Proben zur Untersuchung entnommen, und zwar aus dem Grunde, weil sie bis zu einem gewissen Grade als etwaige Analogiebildungen der überall von uns bei den tertiären Verwitterungsgebilden aufgefundenen Tone vielleicht in Frage kommen²⁾). Ohne nun aber hierauf

¹⁾ Vgl. Erl. z. Blatt Kreischa, 2. Aufl., S. 79.

²⁾ Vgl. 1. u. 2. Mitteilung unserer vorliegenden Untersuchungen.

an dieser Stelle näher einzugehen, seien nur die Ergebnisse unserer chemischen Untersuchung derselben mitgeteilt. Daß es sich in ihnen um Aufbereitungsprodukte des Rotliegenden handelt, dürfte wohl anzunehmen sein, und es ist daher nicht ausgeschlossen, daß ihre chemische Zusammensetzung für weitere damit im Zusammenhang stehende Fragen von eventueller Bedeutung ist, welche jedoch erst später von uns angeschnitten werden können.

	Probe 1 weißer Ton	Probe 2 roter Ton	Probe 1 weißer Ton	Probe 2 roter Ton
	%	%	% wasserfrei berechnet	%
SiO ₂	74,01	73,20	74,53	74,35
TiO ₂	0,65	0,59	0,65	0,60
Al ₂ O ₃	12,88	12,88	12,97	13,08
Fe ₂ O ₃	1,87	3,27	1,88	3,32
CaO	0,87	0,50	0,88	0,51
MgO	1,09	1,17	1,10	1,19
K ₂ O	2,56	2,60	2,58	2,64
Na ₂ O	0,15	0,17	0,15	0,17
P ₂ O ₅	0,95	0,62	0,96	0,63
SO ₃	0,03	0,06	0,03	0,06
Hydr. H ₂ O	4,24	3,39	4,27	3,44
Feuchtigkeit	1,08	1,75	—	—
Summe	100,38	100,20	100,00	99,99

Wie die Analysen erkennen lassen, liegen in beiden Proben keine reinen Tone vor, sondern solche stark sandiger Art. Der rote Ton unterscheidet sich von dem weißen nur durch den fast doppelt so hohen Eisengehalt und etwas niederen Gehalt an Hydratwasser, so daß in ihm ein geringer Ersatz von Ton durch Eisenoxyd Platz gegriffen hat und somit eine Zufuhr von Eisen vermutlich in Gestalt von Lösungen stattgefunden haben dürfte. Auch sein Gehalt an Kalk ist etwas herabgedrückt und könnte dieser Kalk eine metasomatische Verdrängung durch das Eisen erfahren haben.

Die nun weiter zu erörternden Verwitterungsaufschlüsse des Gneises und der gneisartigen Gesteine beziehen sich auf weit von den bisher besprochenen Vorkommnissen abgelegene Gebietsteile des Deutschen Reiches, nämlich zur Hauptsache auf das uralte, sehr stark abgetragene Restgebirge des Bayerisch-Böhmischen Waldes. Es bedarf jedoch, ehe wir auf unsere Aufschlüsse eingehen, einer etwas weiter ausholenden Einführung in die geologisch-petrographischen

Verhältnisse dieser Gebiete, da sich dieselben besonders schwierig erweisen und infolgedessen auch für unsere Untersuchungen nicht hinwegzuleugnende Schwierigkeiten geboten haben.

Betrachtet man ganz allgemein den geologischen Aufbau des Oberpfälzer, Bayerischen und Böhmer Waldes¹⁾, so läßt sich zwar eine ziemliche Eintönigkeit in der Anteilnahme der daran beteiligten Gesteine nicht erkennen, denn es handelt sich doch fast ausschließlich nur um gneisartige und granitische Gesteine, dennoch zeigt sich im einzelnen das petrographische Bild außerordentlich mannigfaltig, da alle möglichen Übergangsbildungen und Ausbildungsformen dieser Gesteine in z. T. räumlich größter Nähe und Vielgestaltigkeit auftreten, so daß es recht schwer wird, diesen lokalen Abweichungen und Verhältnissen gerecht zu werden. Es sei aus dem Grunde hierauf besonders hingewiesen, weil für unsere Zwecke hierdurch die prägnante Feststellung des Ausgangsmaterials der Verwitterungsstufen u. U. außerordentlich schwer in Mitleidenschaft gezogen wird, da recht verschieden ausgebildete Gneis-Granitmaterialien hier dicht nebeneinanderliegend gemeinsam verwittert sind und daher eine scharfe Trennung nicht immer durchführbar erscheint. Wir haben es infolgedessen auch in den zu besprechenden Verwitterungsprofilen nicht durchweg mit solchen des Gneises zu tun, sondern auch z. T. mit solchen des Granits, wobei es nicht unsere Aufgabe sein kann, vom petrographisch-genetischen Standpunkt aus das Ausgangsmaterial des Verwitterungsprofils zu betrachten noch zu definieren. Wohl ist es uns aber durch die freundliche Mithilfe des Herrn Dr. Schumann möglich geworden, nähere Angaben über den petrographischen Habitus des Ausgangsmaterials anzugeben, da er die mikroskopisch-optische Untersuchung der diesbezüglichen Gesteinsdünnenschliffe übernommen hat.

Schon E. Weinschenk²⁾ hat die Auffassung vertreten, daß für den Gümbelschen Dichroitgneis, Cordierithornfels, besagten Gebietes am besten von der gewöhnlichen Bezeichnung Gneis abzusehen sei und derartige Gesteine am einfachsten als von Granit injizierte Hornfelse anzusprechen wären. Die dann später von Fr. Hegemann, Wegmann, F. K. Drescher-Kaden u. a.³⁾ geäußerten Ansichten

¹⁾ Vgl. C. W. v. Gümbel, Geognostische Karte des Königreichs Bayern. 2. Abtlg. Das ostbayerische Grenzgebirge oder das Bayerische und Oberpfälzer Waldgebirge. München 1866.

²⁾ E. Weinschenk, Die Kieslagerstätte im Silberberg bei Bodenmais. Abh. d. kgl. bayer. Akad. d. Wiss. II. Kl. 21 (II. Abt.), 329—348. — Vgl. hierzu Fr. Münichdorfer, Mineralogisch-petrographische Studien am Silberberg bei Bodenmais. Diss. Techn. Hochschule München 1908, S. 24.

³⁾ Siehe u. a. Fr. Hegemann und H. Steinmetz, Bericht über den Lehrausflug durch den Bayerischen Wald vom 3.—11. Oktober 1936. Fortschr. Min.,

hinsichtlich der Natur der Migmatitgesteine kennzeichnen dagegen noch viel deutlicher die Schwierigkeiten einer Abtrennung des Granits von den Gneisen und rechtfertigen insofern gleichfalls unser Vorgehen, Gneis und Granit gemeinsam zu behandeln, da der letztere nach dem zuletzt genannten Autor¹⁾ als „kein reines ‚Erstarrungsgestein‘ mit überwiegend eutektischer Kristallisation“ mehr zu betrachten ist, sondern durch diese Ausbildung „die Granite weit mehr an die metamorphen Gesteine anzuschließen verlangen, als an die Erstarrungsgesteine“. Die nahen Beziehungen zwischen Gneis und Granit treten jedenfalls hierdurch deutlich in Erscheinung.

Der Fundort des ersten von uns zu besprechenden Aufschlusses befindet sich unweit von der Ortschaft Breitenried, die in der Nähe von Tiefenbach zwischen Schönsee und Waldmünchen gelegen ist, an der Höhe 583 der Karte 1: 100 000. In einem dort aufgeschlossenen, zur Zeit nicht mehr im Betrieb stehenden kleinen Steinbruch stehen unter vermutlich diluvialer Lehmbedeckung von einigen Metern Mächtigkeit unmittelbar nebeneinander stark verwitterte kristalline Gesteine in verschiedener Entwicklung und Ausbildung ihrer Verwitterungsprodukte an. Nach der geognostischen Karte des Königreichs Bayern von Gümbel treten in der Umgebung von Tiefenbach Körnel- und Perlgneis (gn 2), auch mit Einlagen von Lager-Syenitgneis (SG) auf, ebenso kommen Granulitzüge wohl gelegentlich vor. Der körnige, zweiglimmerige Gneis soll nach v. Gümbel²⁾ vorwiegen.

Nach den von uns an Ort und Stelle gemachten Feststellungen sowie auf Grund des makroskopischen Befundes der Gesteine und ihrer Verwitterungsprodukte liegt in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der mikroskopisch-optischen Untersuchung durch Herrn Dr. Schumann³⁾ einerseits ein gneisartig granitisches Gestein vor, das oberflächlicher Betrachtung nach eine Kaolinitisierung erfahren hat, andererseits nach der Bestimmung des Herrn Dr. Schumann ein Granat-Sillimanitgneis, der zur Aufbereitung gelangt ist.

Krist. u. Petrogr. 21, 17, Berlin 1937. — Fr. Hegemann, Über die Migmatitstockwerke des Bayerischen Waldes. Ebenda 21, 50. — F. K. Drescher-Kaden, Über Assimilationsvorgänge, Migmatitbildungen und ihre Bedeutung bei der Entstehung der Magmen usw. Chemie d. Erde 10, 271 (1936). — F. K. Drescher-Kaden, Beiträge zur Kenntnis der Migmatit- und Assimilationsbildungen sowie der synsynthetischen Reaktionsformen. Ebenda, 12 304, (1940).

¹⁾ F. K. Drescher-Kaden, Chemie d. Erde 12, 417 (1940).

²⁾ C. W. v. Gümbel, Geognostische Beschreibung des ostbayerischen Grenzgebirges. Gotha 1868.

³⁾ Es sei Herrn Dr. Schumann auch an dieser Stelle aufrichtigst für sein freundliches Entgegenkommen gedankt.

Die von uns genommenen Proben weisen nachfolgende Beschaffenheit auf:

Probe 7. Gneisartig-granitisches Gestein im stark vorgeschrittenen Zustande der Verwitterung. In seiner Gesamtheit liegt ein hellbräunlich und weiß gefärbtes Zersetzungprodukt vor. Es ist noch fest und körnig und die Gneisstruktur ist eigentlich nur angedeutet. Die hellbraunen Anteile des Gesteins bestehen aus mehr oder weniger angegriffenem Feldspat, die weißlichgrauen aus Quarz, der auch getrübt ist. Außerdem, aber zurücktretend, sind weißer und dunkler Glimmer vorhanden, die noch recht frisch erscheinen. Der optisch-mineralogischen Analyse nach liegt schätzungsweise mit etwa 10% Abweichung ein Gestein vor, das aus 50% Quarz, 40% perthitischem Mikroklin, 4% Oligoklas, 3% Muskovit und 3% Biotit zusammengesetzt ist.

Probe 5. Dasselbe Gestein, jedoch zu Grus umgewandelt.

Probe 4. Desgleichen, aber von weißer, grauer Gesamtfärbung, noch weiter zu Grand und Sand aufgelöst und „kaolinitisiert“, d. h. der Feldspat ist weiß gefärbt, ganz trübe und kaum noch erkennbar, der Quarz deutlicher sichtbar und weiße Glimmer in kleinen Fetzen vorhanden.

Diese drei Proben gehören zusammen und bilden eine Serie von Verwitterungsstufen unter sich.

Probe 1. Frischer Gneis von schwärzlicher Gesamtfarbe infolge des starken Überwiegens von dunklem Glimmer. Weißer Glimmer, wenn überhaupt vorhanden, sehr zurücktretend. Quarz und Feldspat mattglänzend und schmutzig verfärbt. Gneisstruktur durchaus kennzeichnend vorhanden. Seine mineralogische Untersuchung läßt ihn als Granat-Sillimanitgneis erkennen, der aus etwa 70% Quarz, 10% Biotit, 10% Orthoklas, 7% Granat, Andesin und Muskovit, 2% Sillimanit nebst 1% Eisenerz und Zirkon aufgebaut ist. Das Gestein entstammt der diluvialen Deckschicht, in der sich Gerölle des selben vorfinden, wie sich auch auf der Waldbodenoberfläche größere Felsen und Bruchstücke desselben zahlreich zerstreut als vorhanden zeigen. Dieses Gestein steht also der Lagerung nach nicht unmittelbar mit den weiteren Verwitterungsstufen in Verbindung, wenn auch aus seiner chemischen Zusammensetzung sowie auch aus der makroskopischen Beschaffenheit und Ausbildung der Verwitterungsstufen geschlossen werden darf, daß er als das unverwitterte Ausgangsmaterial derselben in Frage kommen kann.

Probe 2. Stark zersetzer Gneis in großen Bruchstücken von gelbbrauner Färbung vorliegend, z. T. mit Eisenausscheidungen von

gelber und brauner Farbe durchsetzt und durchzogen. Gneistextur noch durchaus deutlich sichtbar, jedoch einzelne Mineralanteile mit der Lupe kaum noch deutlich erkennbar mit Ausnahme des reichlich vorhandenen weißen Glimmers, der vermutlich gebleicht ist. Der mineralogischen Analyse nach handelt es sich um ein Verwitterungsgebilde, das zu 60% aus Quarz, 30% aus sehr dunklem Biotit, 5% aus Muskovit und 5% aus Plagioklas und Erz besteht.

Probe 3. Dasselbe Material wie 2, jedoch zu grobem Grus zerfallen und noch stärker angegriffen und von brauner Farbe.

Probe 6. Desgleichen, aber völlig zu Sand aufgelöstes Material, in dem leicht zerdrückbare, weiche Gneisbruchstücke vorhanden sind. Die Gesamtfarbe ist ein helleres Braun. Die sandig-erdige Masse stellt sich als das letzte Aufbereitungsprodukt des Gneises dar.

Der äußereren Erscheinung sowie dem Vorkommen nach gehören die Proben 2, 3 und 6 sicherlich unter sich zusammen. Probe 1 könnte dagegen, da sie sich im überdeckten Diluvium fand und da das unterlagernde feste, noch frische Gneisgestein nicht zur Verfügung stand, weil der Aufschluß nicht so weit in die Tiefe reicht, ein anderer Gneis sein, wie auch wohl aus seinem mineralogischen Befund geschlossen werden könnte. Jedoch die geradezu verblüffende Übereinstimmung in seiner chemischen Zusammensetzung mit der der Verwitterungsstufen läßt auf seine Zugehörigkeit zu diesen schließen, so daß wir ihn als Ausgangsmaterial dieser gelten lassen wollen.

Die chemische Analyse aller Proben ergab nachstehende Resultate:

1. Verwitterungsprofil des Gneises.

Gesamtanalysen.

	1 %	2 %	3 %	6 %
SiO ₂	62,00	61,09	58,38	51,52
TiO ₂	0,66	0,66	0,98	0,94
Al ₂ O ₃	20,48	18,74	19,98	23,48
Fe ₂ O ₃	7,87	7,71	9,45	9,30
Mn ₃ O ₄	—	—	Sp.	Sp.
CaO	0,82	0,37	0,15	0,50
MgO	2,20	1,64	1,27	2,13
K ₂ O	3,50	3,95	3,01	2,13
Na ₂ O	1,37	0,02	0,12	0,51
P ₂ O ₅	0,36	0,29	0,45	0,40
SO ₃	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.
Hydratwasser . . .	0,78	4,80	4,72	7,16
Feuchtigkeit . . .	0,16	1,03	1,65	2,09
Summe	100,20	100,30	100,16	100,16

Gesamtanalysen umgerechnet auf von Wasser befreite Substanz.

	I %	2 %	3 %	6 %
SiO ₂	61,97	61,55	59,26	52,53
TiO ₂	0,66	0,66	0,99	0,96
Al ₂ O ₃	20,47	18,88	20,28	23,94
Fe ₂ O ₃	7,87	7,77	9,59	9,48
Mn ₃ O ₄	—	—	Sp.	Sp.
CaO	0,82	0,37	0,15	0,51
MgO	2,20	1,65	1,29	2,17
K ₂ O	3,50	3,98	3,06	2,17
Na ₂ O	1,37	0,02	0,12	0,52
P ₂ O ₅	0,36	0,29	0,46	0,41
SO ₃	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.
Hydr. H ₂ O	0,78	4,84	4,79	7,30
Summe	100,00	100,01	99,99	99,99

Molekulargewichtsprozentzahlen.

	I %	2 %	3 %	6 %
SiO ₂	70,47	62,97	61,83	51,97
TiO ₂	0,56	0,50	0,78	0,71
Al ₂ O ₃	13,69	11,36	12,44	13,93
Fe ₂ O ₃	3,36	2,98	3,75	3,51
CaO	1,00	0,41	0,17	0,54
MgO	3,75	2,53	2,02	3,22
K ₂ O	2,54	2,60	2,04	1,37
Na ₂ O	1,51	0,02	0,12	0,50
P ₂ O ₅	0,17	0,12	0,20	0,17
Hydr. H ₂ O	2,95	16,51	16,66	24,08
Summe	100,00	100,00	100,01	100,00

2. Verwitterungsprofil des Granitgneises oder gneisartigen Granits.
Gesamtanalysen.

	7 %	5 %	4 %
SiO ₂	73,25	72,35	72,79
TiO ₂	0,13	0,11	0,12
Al ₂ O ₃	16,12	15,95	17,33
Fe ₂ O ₃	0,95	1,45	1,20
CaO	0,30	0,26	0,51
MgO	0,41	0,62	0,59
K ₂ O	4,86	4,52	3,76
Na ₂ O	2,20	0,98	1,08
P ₂ O ₅	0,30	0,30	0,32
SO ₃	Sp.	Sp.	Sp.
Hydr. H ₂ O	1,52	2,70	2,14
Feuchtigkeit	0,42	0,74	0,69
Summe	100,46	99,98	100,53

Gesamtanalysen umgerechnet auf von Wasser befreite Substanz.

	7 %	5 %	4 %
SiO ₂	73,22	72,90	72,90
TiO ₂	0,13	0,11	0,12
Al ₂ O ₃	16,11	16,07	17,36
Fe ₂ O ₃	0,95	1,46	1,20
CaO	0,30	0,26	0,51
MgO	0,41	0,62	0,59
K ₂ O	4,86	4,55	3,77
Na ₂ O	2,20	0,99	1,08
P ₂ O ₅	0,30	0,30	0,32
SO ₃	Sp.	Sp.	Sp.
Hydr. H ₂ O .	1,52	2,72	2,15
Summe	100,00	99,98	100,00

Molekulargewichtsprozentzahlen.

	7 %	5 %	4 %
SiO ₂	77,48	74,97	76,07
TiO ₂	0,10	0,09	0,09
Al ₂ O ₃	10,03	9,72	10,66
Fe ₂ O ₃	0,37	0,56	0,47
CaO	0,34	0,28	0,57
MgO	0,65	0,96	0,92
K ₂ O	3,28	2,99	2,51
Na ₂ O	2,25	0,99	1,09
P ₂ O ₅	0,13	0,13	0,14
Hydr. H ₂ O .	5,36	9,32	7,48
Summe	99,99	100,01	100,00

Nach diesen Befunden stellt sich der Verwitterungsverlauf des Gneises, ganz gleichgültig, ob wir die Probe 1 als Ausgangsmaterial mit in den Kreis der Beobachtung ziehen oder nicht, als ein Vorgang dar, der sich durch eine Abnahme an Kieselsäure bei gleichzeitiger Vermehrung der Titansäure, der Sesquioxide und des Hydratwassers kennzeichnet. Die Veränderung des Gehaltes an Kalk ist nicht erheblich und auch die der Magnesia kann trotz großer Schwankungen als nicht sehr beträchtlich angesehen werden, nur die Alkalien, insbesondere das Natron, haben eine erhebliche Abfuhr erlitten, was für letzteres allerdings nur dann gilt, wenn Probe 1 das in Frage kommende Ausgangsmaterial abgibt. Legt man den Schlußfolgerungen die Molekulargewichtsprozentzahlen zugrunde, so ist zwar für den Verlauf der Kieselsäureabnahme und der Zunahme des Hydratwassers dasselbe zu verzeichnen, dagegen den Veränderungen im Gehalt der

Sesquioxide und der Titansäure ist kein allzu großes Gewicht beizulegen. Nämliches gilt auch für die Magnesia, während beim Kalk und den Alkalien unter Voraussetzung dessen, daß die Probe 1 als das frische Ausgangsmaterial angesehen werden darf, eine Veränderung erfahren haben.

Sehen wir aber von Probe 1 als Ausgangssubstanz ab, so dürfen wir infolge des Ausfalls der wasserfrei berechneten Analysenzahlen schließen, daß die Kieselsäureabfuhr bestehen bleibt, ebenso eine Zunahme der Sesquioxide und des Hydratwassers nicht zu erkennen ist, die Erdalkalien nur unwesentliche Veränderungen aufweisen und die Alkalien mit Ausnahme des Kalis im Fall der Probe 6 auch nicht sehr stark verändert worden sind. Auch die Molekulargewichtsprozentzahlen bringen im großen und ganzen den nämlichen Verlauf zur Wiedergabe, wenn auch z. T. etwas mehr oder weniger gesteigert oder vermindert.

Wesentlich anders zeigt sich der Vollzug des Verwitterungsvorganges des Granitgneises, wobei allerdings nicht unberücksichtigt bleiben darf, daß ein frisches Ausgangsmaterial hier nicht zur Kenntnis steht, im Gegenteil Probe 7 schon als ein stark verwittertes Produkt anzusprechen ist. Wir dürfen in diesem Fall, wenn wir sowohl die Analysenwerte der wasserfrei berechneten Substanz als auch die der Molekulargewichtsprozentzahlen zu Rate ziehen, nur feststellen, daß ein markanter Unterschied mit Ausnahme bei den Alkalien kaum bei einem anderen Bestandteil in Erscheinung tritt, denn weder die geringen Erhöhungen im Gehalt an Tonerde, Eisenoxyd, Kalk, Magnesia sowie Hydratwasser fallen ins Gewicht, nur die Alkalien zeigen sich als vermindert, was insbesondere wieder für das Natron in Frage kommt. Was sich aber als ganz besonders auffällig bei diesem Verwitterungsvorgang ergibt, ist die nicht hinwegzuleugnende Tatsache, daß von einem Kaolinitisierungsvorgang hier nicht gesprochen werden kann, obgleich rein äußerlich betrachtet, alle drei Verwitterungsstufen den Charakter einer solchen Erscheinung im höchsten Maße aufweisen. Allerdings ist auch hier zu beachten, daß in Probe 7 schon ein Produkt vorliegt, daß eine Bleichung, d. h. wenn man so will, eine Kaolinitisierung erfahren hat, so daß demgegenüber in Probe 5 und 4 dieser Zustand nicht noch deutlicher durch den Analysenausfall ausgeprägt zu sein braucht, wenngleich, wie schon hervorgehoben, der makroskopische Befund in der Beschaffenheit der Stufen solches eigentlich erwarten läßt.

Wenn nun auch schließlich infolge der Überdeckung der beiden Profile mit Diluviallehm nicht von der Hand gewiesen werden kann, daß sich der Verwitterungsverlauf nicht zur jetzigen Zeit abgespielt hat, so dürfte trotz alledem doch wohl ein nicht allzu hohes Alter

für ihn in Anspruch genommen werden können. Jedoch eine Entscheidung der Frage nach dem Alter der Verwitterungsprozesse beider Profile muß vorbehalten bleiben und kann erst nach Erörterung der weiteren uns noch zur Verfügung stehenden Aufschlüsse vorliegender Gebietsteile angeschnitten werden. Es sei nur noch an dieser Stelle den Ausführungen C. W. v. Gümbels¹⁾ Raum gegeben, die uns über den Verwitterungsverlauf der kristallinen Gesteine unseres Gebietes in der jüngsten Zeit unterrichten können und uns für unsere Zwecke Vergleichsmaterial an die Hand geben, das u. U. geeignet ist, zur Klärung der weiteren Fragen beizutragen. So führt der Genannte u. a. aus: „Die Krume des ostbayerischen Urgebirges besteht vorherrschend aus sogenanntem thonig-sandigen Granitboden, der in seiner eigentümlichsten Form da auftritt, wo er weder durch von anderswoher beigeschwemmte Bestandteile noch durch Dislocirung eine Änderung erlitten hat. Er ist also ein an Kieselerde, Thonerde und Kali reicher, an Kalk und Phosphorsäure verhältnismäßig armer Boden. Mit welchen chemischen Umänderungen er aus der Zersetzung des granitischen oder Gneissuntergrundes hervorgegangen ist, läßt sich sehr deutlich aus der Zusammensetzung der in verschiedenen Graden der Verwitterung befindlichen Gesteinsmassen entnehmen, wie uns die Analysen von Jul. Andréé (Studien über die Verwitterung des Granites, München 1866) belehren. Diese geben folgende Zusammensetzung der in verschiedenem Grade verwitterten Hautzenberger Granite unseres Gebietes an, nämlich

- I Frischer Granit;
- II Darüberliegenden, schon ziemlich stark zersetzenen, braun gefärbten Granit;
- III Aufgelockerten Granit aus noch höheren Lagen;
- IV Sandartige Masse von hellbrauner Farbe aus den höchsten Lagen.“

	I %	II %	III %	IV %
SiO ₂	73,13	73,71	73,78	74,57
Al ₂ O ₃	10,50	10,78	11,61	12,02
Fe ₂ O ₃	3,16	3,18	3,76	3,20
MgO	1,12	0,82	0,99	0,80
K ₂ O	9,04	8,51	7,07	4,92
Na ₂ O	1,80	0,92	0,33	0,46
H ₂ O	0,45	0,92	1,76	3,20
Verlust	0,80	1,16	0,70	0,83
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00

¹⁾ C. W. v. Gümbel, Geognostische Beschreibung des Ostbayerischen Grenzgebirges. Gotha 1868, S. 809.

Auch diese Analysenzahlen vermitteln nur eine geringe Verschiebung des Kieselsäure- und Sesquioxidydgehaltes, wenn auch für erstere und für die Tonerde der Tendenz nach eine kleine Erhöhung herauszulesen ist. Die Magnesia hat sich während des Verwitterungsverlaufes nahezu gleich erhalten, wenn man sich nicht für eine geringfügige Verminderung entscheiden will. Nur die Alkalien haben eine Einbuße erlitten, die abermals beim Natron besonders in die Augen fällt. Der Wassergehalt ist in üblicher Weise beträchtlich gestiegen. Es ist nicht ganz zu erkennen, daß der Vergleich der Stoffumwandlung dieses Aufbereitungsvorganges mit derjenigen der beiden von uns untersuchten Verwitterungsprofile recht viel gemeinsame Züge aufdeckt, wenn er auch im Gegensatz dazu auf ein Gleichbleiben oder eine geringe Vermehrung der Kieselsäure schließen läßt. Jedoch auch im Fall der Granitgneisverwitterung des Profils 2 zeigt sich die Konstanz der Kieselsäuregehalte, nur beim typischen Gneis des Profils 1 steht die starke Abfuhr derselben außer Zweifel.

Während die Profile von Breitenried bei Tiefenbach noch dem Oberpfälzer Waldgebiet angehören, ist der zunächst zu betrachtende Aufschluß schon ein solcher des Oberbayerischen Waldes aus der Gegend von Kötzting. Durch den Straßenbau war westlich von diesem Ort an der Straße nach Bodenmais kurz vor Hofern zersetzes Kristallin angeschnitten, das unter einer fluviatilen Bedeckung von $1\frac{1}{2}$ m Stärke lag, welche aus umgelagerten Verwitterungsmaterialien sowie auch stellenweise aus groben Schottern bestand.

Bei der Lokalität Hofern am Kaitersbach stehen nach Gümbels Karte nur Körnel- und Perlgneis an, auf der linken Seite des Weißen Regen Dichroitgneis. Sowohl im Körnelgneis als auch Perlgneis handelt es sich um Varietäten und Übergänge des granitartigen grauen Gneises, jedoch u. U. ist der Körnelgneis auch gelblich gefärbt. Nach Gümbel ist sein Orthoklas von weißlicher, graulicher, seltener gelblicher, und zwar dann nur als Folge einer Eisenoxyhydratinfiltration, oder auch grünlicher Farbe. Neben diesem vorherrschenden Orthoklas kommt eine parallelgestreifte Feldspatart vor. Der Glimmer ist tombakbraun und einachsig, liegt in kleinen Schuppen und schuppigen Partien in schiefriger Anordnung vor. Auch weißer zweiachsiger Glimmer ist vorhanden, der Quarz ist durchsichtig, wasserhell oder gelblich gefärbt. Der Orthoklas kann sich in größeren Knollen ausscheiden, so daß ein augengneisartiges Gestein entsteht. Durch gleichmäßige Verteilung der Mineralgemengteile bildet sich aus diesem Gneis der sog. Lagergranit. Der Dichroitgneis unterscheidet sich von dem Körnelgneis durch Beimengungen von Dichroit. Der Typus dieser Gesteinsart ist die körnig-streifige Ausbildung, bestehend aus wech-

selnden Lagen von körnigen, an Feldspat und Quarz reichen Lagen mit streifig schuppigen, glimmerreichen Lamellen und seltener auch von granitartig-körnig werdender Anordnung. „Von Kötzing bis Markt Regen und fast bis zu den höchsten Gebirgsrücken aufwärts ist das Hauptgestein Dichroitgneis. Mit demselben wechseln streifenweise flaserige und streifige Körnelgneise, mittelkörnige Lagergranite in einzelnen seltenen Partien und ein merkwürdiges granitisches Lagergestein . . .¹⁾“ Wir sehen also auch hier wieder eine große Variationsbreite in der Ausbildung des diesem Gebiete zukommenden „Gneises“.

Entnommen wurden an dieser Lokalität nur zwei Proben, ein zersetzer Gneis und ein weicherdiger Gneiszersatz.

Probe 1. Ein stark zersetzer und daher schon leicht zerbrechlicher und mürber, körniger Gneis. Seine Farbe ist hellgrau, aber infolge der Ausscheidung von Eisenoxydhydrat stellenweise auch ganz gelb bis rotbraun, wie überhaupt überall dort, wo der Glimmer stark zersetzt ist, d. h. wahrscheinlich um den zersetzen Glimmer herum, sich eine gelbe bis hellbraune Farbtönung einstellt. Von den Mineralanteilen sind makroskopisch bzw. mit Hilfe der Lupe noch der getrübte, graue Quarz und auch heller Feldspat erkennbar, noch besser der weiße Glimmer, der sich durch einen matt Silberglanz deutlich abhebt. Dunkler Glimmer ist an sich nicht feststellbar, was aber nicht besagt, daß er nicht ursprünglich vorhanden gewesen sein dürfte, da er vermutlich in diesem Fall gebleicht worden ist, worauf die starken Eisenausscheidungen hindeuten, die u. U. ganze Teile des Gesteins durch- und überziehen.

Probe 2. Völlig zersetzes Gneisaufbereitungprodukt von lehmig-sandiger Beschaffenheit, in dem noch einzelne feste und harte Quarzanteile der Zersetzung standgehalten haben. Die Gesamtfarbe ist grau bis hellgelblich und trägt den Charakter einer Kaolinitisierung.

Schlämmt man die feineren Bestandteile ab, so bleibt ein Grusanteil übrig, der sich aus den schwerer angreifbaren Restprodukten von zur Hauptsache Quarz in groben und sandigen Anteilen sowie auch aus Gneisbruchstückchen und weißen wie auch hellbräunlichen Glimmerteilchen zusammensetzt. Teilweise sind die Fragmente durch Eisenoxydhydratüberzug gelbbräunlich angefärbt, sonst aber weiß oder grau.

Die chemische Analyse dieser beiden Proben ließ nachstehend wiedergegebene Gesamtzusammensetzung derselben erkennen:

¹⁾ C. W. v. Gümbel, l. c., S. 550.

	I %	2 %	Wasserfrei berechnet		Molekulargewichts- prozentzahlen	
			I %	2 %	I %	2 %
SiO ₂	67,82	68,20	68,45	68,65	70,69	70,72
TiO ₂	0,75	0,19	0,76	0,19	0,59	0,15
Al ₂ O ₃	15,21	16,62	15,35	16,73	9,33	10,14
Fe ₂ O ₃	4,67	2,62	4,71	2,64	1,82	1,02
CaO	1,05	0,70	1,06	0,70	1,17	0,77
MgO	1,50	1,10	1,51	1,11	2,34	1,71
K ₂ O	3,18	4,92	3,21	4,95	2,11	3,26
Na ₂ O	1,45	1,39	1,46	1,40	1,46	1,40
P ₂ O ₅	0,44	0,47	0,44	0,47	0,19	0,20
SO ₃	0,06	0,07	0,06	0,07	0,04	0,06
Hydratwasser	2,95	3,06	2,98	3,08	10,26	10,58
Feuchtigkeit	1,47	0,92	—	—	—	—
Summe	100,55	100,26	99,99	99,99	100,00	100,01

Unter der Voraussetzung, daß Probe 2 aus 1 hervorgegangen ist, wofür aber obige Feststellungen sprechen, läßt sich entnehmen, daß zwar hierbei keine Verminderung des Kieselsäuregehaltes wie im Profil von Breitenried-Tiefenbach eingetreten ist, ebensowenig wie eine solche an Hydratwasser, an Natron, Phosphorsäure und an Schwefelsäure sowie auch nur ein geringer Rückgang der Magnesia festzustellen ist, so daß eigentlich nur eine Abnahme an Kalk und Eisen, eine Zunahme an Tonerde und Kali in Erscheinung tritt, obgleich die Probe 2 deutliche, äußerliche Kennzeichen einer Kaolinitisierung trägt. Es dürfte sich daher nur um eine Bleichung infolge einer Wegfuhr von Eisen handeln, da bei einer Kaolinitisierung doch wohl die Feldspat- und Glimmersubstanz besonders hätte angegriffen werden müssen, was aber nicht der Fall ist. Leider läßt sich nicht mehr aus diesen Befunden schließen, weil uns das naturfrische Gestein als Ausgangsmaterial nicht bekannt ist. Daß hierfür wohl ein zweiglimmerhaltiges granitisches Gneisgestein in Frage kommt, scheint nach der petrographischen Beschaffenheit der beiden Verwitterungsproben wohl berechtigt zu sein anzunehmen, aber daraus ohne weiteres Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung desselben zu ziehen, wohl kaum erlaubt. Zwar stehen einige Analysen des Körnelgneises nach den Angaben von Gümbele¹⁾ zur Verfügung. Sie zeigen, daß der frische Körnelgneis einen höheren Kieselsäure- und beträchtlich niedrigeren Tonerdegehalt aufzuweisen

¹⁾ C. W. v. Gümbele, I. c., S. 233.

hat als unsere Verwitterungsproben, und da ihr Natrongehalt bei 1,5 %, der Kaligehalt bei 4,5 %, der Kalkgehalt bei 1,75 % liegt, so ließe sich aus dieser Zusammensetzung in Verbindung mit unseren Verwitterungsproben ein Vorgang im Sinne einer stattgefundenen Kaolinitisierung wohl rekonstruieren, wenngleich auch die Werte des Magnesiagehaltes nicht in das Bild hineinpassen. Jedenfalls dürfte aber nach den vorliegenden Angaben Gümbels der Kieselsäuregehalt der Körnelgneise, der sich auf rund 10 Analysen erstreckt, bei rund 70 % und etwas mehr SiO_2 liegen. Die beiden hier anzuführenden Analysen, die die Gesamtzusammensetzung der Körnelgneise wiedergeben sollen, sind folgende:

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	P_2O_5
1	74,175	0,625	8,437	5,981	2,144	1,750	Sp.	4,593	1,455	Sp.
Schwefelkies Wasser Summe										
					0,212	0,312		99,684 %		
Schwefelkies Wasser Summe										
2	73,175	0,600	8,750	7,804	0,321	1,736	Sp.	4,593	1,454	Sp.
					0,211	0,938		99,582 %		

Wenn also unter der gemachten Annahme wohl eine Kaolinitisierung in Betracht gezogen werden kann, so muß aber doch betont werden, daß es sich in diesem Vorgang nur um einen solchen handelt, der sich nur dem Sinne nach vollzogen hat, denn es ist nicht ein verhältnismäßig hoher Gehalt von Erdalkalien und besonders Alkalien im Restprodukt Nr. 2 von der Hand zu weisen, und ebenso zeigt sich der Gehalt an Kieselsäure auch als viel zu hoch, während der Gehalt an Tonerde doch nur verhältnismäßig gering ist und insbesondere der Hydratwassergehalt nicht den Verhältnissen einer im höheren Ausmaße stattgefundenen Kaolinitisierung entspricht.

Ähnliche Verwitterungsprodukte wie die von Breitenried und Hofern bei Kötzing, die teils aus Gneis, teils aus Granit und auch aus Glimmerschiefern hervorgegangen sind, wurden von uns in den noch zu besprechenden Aufschlüssen des Bayerischen Waldes gefunden. Bei Katzbach nordwestlich von Cham sind sie aus einem mehr granitischen Gestein hervorgegangen und liegen unter einer mächtigen 4—6 m starken Decke von braunen und rotbraunen Lehmen, die vermutlich dem Diluvium angehören. Nach der Gümbelschen Karte könnte es sich in dem Granit um Stockgranit im Dichroitgneis handeln. Im einzelnen setzt sich dies Profil zusammen: zu oberst aus dem überdeckenden Diluviallehm, darunter folgen leicht geschichtete, d. h. durch Wasser umgelagerte Verwitterungslehmmassen mit einge-

lagerten Gerölle von granitischen, gneisartigen und phyllitischen Gesteinen, und schließlich werden diese unterlagert von einem anstehenden, alten Zersatz aus kristallinischen granitartigen Gesteinen von weißgelblichgrauer Färbung, so daß man den Eindruck gewinnt, auch hier zu unterst ein kaolinitisiertes Aufbereitungsprodukt vor sich zu haben.

Untersucht wurden außer der weißgelblichgrau gefärbten Zersatzzone (Probe 1) der überlagernde lichtbraune Diluviallehm (Probe 2) und der die Gerölle führende rotbraun gefärbte Lehm (Probe 3) und von den Gerölle erstmalig ein durchaus frisch aussehendes, kleinkörniges, granitisches Gestein (Probe 5) von durchaus intensiv roter Farbe, die durch sekundäre Ausscheidung von Eisenoxyd auf den einzelnen Mineralindividuen verursacht worden ist. Makroskopisch und mit der Lupe sind Quarz und weißer, bräunlicher und schwarzer Glimmer zu erkennen, was für den Feldspat weniger zutrifft. Die Gerölle liegen im festen und harten Zustande vor und verraten rein äußerlich nichts von einer Umwandlung, nur oberflächlich sind sie von einer dünnen gelblich gefärbten Verwitterungsrinde überzogen. Zutolge der mineralogisch-optischen Bestimmung besteht das Gestein schätzungsweise aus 60% Quarz, 20% Mikroklin, 10% Oligoklas, 8% Muskovit und 2% Biotit. Auf den Korngrenzen und Spalten lassen sich limonitische Häutchen wahrnehmen, die auf Mitwirkung von Verwitterungslösungen schließen lassen. Des weiteren wurden Gerölle desselben Gesteins, aber im stark zersetzenen Zustande (Probe 4), untersucht. Diese Gerölle sind im Innern völlig gebleicht, nur noch die Glimmer heben sich deutlich aus der entfärbten Masse heraus. An ihrer Oberfläche erweisen sich die z. T. schon zerbrechlichen Geröllbruchstücke teilweise bis $\frac{1}{2}$ —1 cm tief blaß rötlich angefärbt, welche Farbtönung auch wohl gelegentlich auf Spaltflächen in das Innere des Gesteins vordringt. Das Gestein setzt sich schätzungsweise aus 70% Quarz, 15% Mikroklin, 6% Oligoklas, 8% Muskovit und 1% Biotit zusammen, und liegt auch hier wie in Probe 5 ein als Granitgneis wohl zu bezeichnendes Gestein vor, das vielleicht als schwach mylonitiert angesprochen werden darf.

Die chemische Untersuchung ergab die nachstehende Gesamtzusammensetzung (s. S. 456).

Die stofflich recht verschiedene Beschaffenheit der diluvialen Decklehmschichten und der Verwitterungsprodukte des Granitgneisgestein gelangt durch die Analysenbefunde deutlich zur Wiedergabe, wie vor allen Dingen der große Unterschied im Kieselsäure-, Eisen- und Hydratwassergehalt, dann aber auch im Gehalt an Alkalien und Erdalkalien, erkennen läßt.

	2 %	3 %	4 %	5 %	I %
SiO ₂	61,52	60,10	74,38	74,63	72,84
TiO ₂	0,90	0,90	0,13	0,10	0,13
Al ₂ O ₃	16,27	19,59	15,95	16,03	16,83
Fe ₂ O ₃	6,39	6,48	0,43	0,79	0,94
FeO	0,32	0,43	0,38	0,26	0,08
CaO	1,70	0,59	0,55	0,47	0,50
MgO	1,15	1,21	0,47	0,30	0,57
K ₂ O	2,89	2,22	3,45	3,47	3,41
Na ₂ O	0,45	0,60	2,45	2,58	2,31
P ₂ O ₅	0,19	0,21	0,24	0,27	Sp.
SO ₃	—	0,01	Sp.	0,02	Sp.
Hydr. H ₂ O . . .	5,43	5,83	1,16	1,03	1,86
Feuchtigkeit . . .	2,67	2,18	0,44	0,15	0,43
Summe	99,88	100,35	100,03	100,10	99,90

Wasserfrei berechnet.

	2 %	3 %	4 %	5 %	I %
SiO ₂	63,29	61,22	74,69	74,67	73,23
TiO ₂	0,93	0,92	0,13	0,10	0,13
Al ₂ O ₃	16,74	19,96	16,02	16,04	16,92
Fe ₂ O ₃	6,57	6,60	0,43	0,79	0,95
FeO	0,33	0,44	0,38	0,26	0,08
CaO	1,75	0,60	0,55	0,47	0,50
MgO	1,18	1,23	0,47	0,30	0,57
K ₂ O	2,97	2,26	3,46	3,47	3,43
Na ₂ O	0,46	0,61	2,46	2,58	2,32
P ₂ O ₅	0,20	0,21	0,24	0,27	Sp.
SO ₃	—	0,01	Sp.	0,02	Sp.
Hydr. H ₂ O . . .	5,59	5,94	1,16	1,03	1,87
Summe	100,01	100,00	99,99	100,00	100,00

Molekulargewichtsprozentzahlen der Granitgneisgesteinsprodukte.

	4 %	5 %	I %
SiO ₂	79,00	79,51	76,48
TiO ₂	0,10	0,08	0,10
Al ₂ O ₃	9,97	10,05	10,40
Fe ₂ O ₃	0,17	0,31	0,37
FeO	0,34	0,23	0,07
CaO	0,62	0,54	0,56
MgO	0,74	0,48	0,89
K ₂ O	2,34	2,36	2,29
Na ₂ O	2,52	2,66	2,34
P ₂ O ₅	0,11	0,12	Sp.
SO ₃	Sp.	0,01	Sp.
Hydr. H ₂ O . . .	4,09	3,65	6,51
Summe	100,00	100,00	100,01

Unter sich weisen dagegen die drei Granitgneisverwitterungsprodukte eigenartigerweise keine nennenswerten Differenzen auf, wenn auch wohl die alte Zersatzone einen etwas geringeren Gehalt an Kieselsäure und etwas höheren Gehalt an Tonerde zeigt. Insbesondere ist auffällig, daß die ein so frisches Aussehen tragende und durch ihre starke Rotfärbung ausgezeichnete Probe 5 keinen höheren Gehalt an Eisen zu erkennen gibt, so daß es sich bei ihr doch wohl nur um einen sehr geringfügigen Hämatitüberzug handeln kann. Auch der schätzungsweise bei den beiden Proben 4 und 5 festgestellte voneinander abweichende Anteil der Mineralbestandteile kommt durch die Analysen kaum zur Geltung. Recht bezeichnend ist auch der geringe Ausfall des Hydratwassergehaltes für alle diese drei Proben als ausgesprochene Zersetzungspprodukte. Die Molekulargewichtsprozentzahlen lehren zwar für die Kieselsäure eine geringe Abnahme in der Zersatzzone und eine geringe Vermehrung der Tonerde mit zunehmender Oxydation des Eisens und Abnahme des Oxyduls, im übrigen erweisen sich aber alle diese Abweichungen zu unbedeutend, um irgendwelche Schlüsse ziehen zu können. Nur dem Hydratwassergehalt nach dürfte die Zersatzzone das bei der Verwitterung am stärksten geöffnete Produkt darstellen. Dem äußeren Anschein nach scheint wohl die Probe 4 aus der Probe 5 durch Umwandlung hervorgegangen zu sein, jedoch wäre es auch nicht unberechtigt anzunehmen, daß die sekundäre Hämatithülle das gebleichte Gestein erst später frisch überzogen hat. Jedenfalls weist aber die so überaus nahestehende Zusammensetzung aller drei Proben darauf hin, daß die Gerölle dem gleichen Material der Zersatzzone entstammen und denselben Umwandlungsvorgang durchgemacht haben, von dessen Größe wir uns aber kein Bild machen können, da es uns auch hier wieder an dem vergleichenden Ausgangs- bzw. Gesteinsursprungsmaterial fehlt. Lediglich die diluviale Bedeckung läßt auf eine ältere Verwitterung schließen, und die Gerölle sind aus der alten Verwitterungsdecke durch Einschwemmung in die diluvialen Bildungen gelangt.

Obgleich, wie schon hervorgehoben, die vorliegenden Granitgneisverwitterungsprodukte rein äußerlich betrachtet die Natur „kaolinitisierter“ Gesteinsmaterialien zeigen, so läßt sich aus unseren Analysen doch nur wenig in dieser Beziehung entnehmen, wohl scheint es aber, wenn man den Gehalt der frischen Gneis- und Granitgesteine dieser Gegend an Eisen in Rücksicht zieht, berechtigt, anzunehmen, daß eine Bleichung infolge der Verminderung des Eisengehaltes stattgefunden hat. Wir werden auch hierauf in einem späteren Teil unserer Mitteilungen zurückzukommen haben.

Die tiefgründige Verwitterung des Granits des Bayerischen Waldes, wie sie uns in den besprochenen und auch noch folgenden Auf-

schlüssen entgegentritt, ist auch von anderer Seite hervorgehoben worden, so u. a. von Fr. Hegemann und H. Steinmetz¹⁾, die auf derartige Vorkommnisse bei Riechnachmünd in der Gegend von Zwiesel hinweisen, „wo auf der Höhe tiefgründig verwitterter Granit in einer großen ‚Sandgrube‘ aufgeschlossen ist“. Sie sprechen diese tiefgründigen Verwitterungserscheinungen als „an jungtertiäre Verebnungsflächen gebunden“ an. Hinter Zwiesel dehnt sich nach ihnen eine „gut ausgebildete Verebnungsfläche mit tiefgründiger Verwitterung weiter bis Eppenschlag am Hauptpfahlzug“ aus²⁾. Diesbezüglichen ähnlichen und anderen für die Kaolinitisierungserscheinungen in Frage kommenden Verhältnissen werden wir gleichfalls später noch näher treten³⁾.

Schließlich ist noch anschließend die tiefgründige Verwitterung eines kristallinen Gesteins zu behandeln, das aber dem Gebiet des sich dem Oberpfälzer Wald anschließenden Fichtelgebirges entstammt. Es handelt sich um die Verwitterung des Redwitzites, die auch schon von anderer Seite⁴⁾ Beachtung gefunden hat. Der Redwitzit ist ein zur Oberkarbonzeit emporgedrungenes Intrusivgestein, das von v. Gümbel als Syenitgranit bezeichnet wurde und seinen besonderen Namen von K. Willmann⁵⁾ erhielt. Er ist ein basisches Tiefengestein besonderer Art aus der Gegend um Marktredwitz herum. Dieses Gestein unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Granit durch seine dunklere Färbung. Es wird zusammengesetzt aus Biotit, Hornblende, Feldspat und Quarz. Der Feldspat wird durch Orthoklas oder auch Mikroklin gestellt, daneben kommt auch Plagioklas vor. Pyroxen, Apatit, Zirkon, Orthit, Magneteisen, Titaneisen, Pyrit und Markasit treten als Übergemengteile hinzu⁶⁾. Jedoch wechselt die Mineralanteilnahme sehr. Den von A. Wurm mitgeteilten Analysen nach entspricht die Zusammensetzung einem dioritischen bis gabbrodioritischen Magma. Er wird vielfach von Porphyrgranit durch-

¹⁾ Fr. Hegemann und H. Steinmetz, Bericht über den Lehrausflug durch den Bayerischen Wald vom 3.—11. Oktober 1936. Fortschr. Min., Krist. u. Petrogr. 21, 21, Berlin 1937.

²⁾ Ebenda, S. 23.

³⁾ Vgl. H. Schulz, Morphologie und randliche Bedeckung des Bayerischen Waldes in ihren Beziehungen zum Vorland. N. Jb. f. Min. 1926, 54. Beil.-Bd., Abt. B, 289, Stuttgart.

⁴⁾ Vgl. A. Wurm, Erl. z. Geol. Karte von Bayern 1:25000, Nr. 82, Bl. Wunsiedel, München 1932. — Derselbe, Morphologisch-tektonische Untersuchungen im Fichtelgebirge und Oberpfälzer Wald. N. Jb. f. Min. 1932, Beil.-Bd. 69, Abt. B, 257.

⁵⁾ K. Willmann, Die Redwitzite, eine neue Gruppe von granitischen Lamprophyren. Z. dtsch. Geol. Ges. 71 (Abhdl.) 1, Berlin 1920.

⁶⁾ A. Wurm, Erl., S. 15.

drungen. Andererseits neigt man aber auch neuerdings der Auffassung zu, daß der Redwitzit ein lokal umgeschmolzenes Sediment sei¹⁾. Anstehend trifft man ihn an vielen Stellen im Gebiet des Blattes Wunsiedel. „Meist ist er aber tiefgründig zu einem braunen Grus verwittert, in dem rundliche Wollsäcke des frischen Gesteins eingebettet liegen²⁾.“ Die von Wurm mitgeteilten Analysen zeigen nachstehende Zusammensetzung und auch die Analyse eines kaolinitisierten Granits vom Bahnhof Redwitz wird von ihm wie angeführt mitgeteilt.

	Redwitzit Wölsauer Hammer %	Redwitzit Wölsauer Höhe %	Kaolinisierter Granit Bahnhof Redwitz	
			Bausch-analyse %	Auszug in konz. H ₂ SO ₄ %
SiO ₂	48,90	54,80	62,50	25,30
TiO ₂	1,80	1,60	0,56	0,50
Al ₂ O ₃	19,97	18,02	24,96	19,98
Fe ₂ O ₃	2,70	1,74	0,88	0,90
FeO	5,87	5,48	n. b.	
MnO	0,40	0,42	n. b.	n. b.
CaO	7,80	6,90	0,10	0,15
MgO	5,27	3,62	0,42	0,15
K ₂ O	2,62	2,19	1,24	0,44
Na ₂ O	3,68	2,97	0,26	0,26
P ₂ O ₅	0,41	0,26		
Hydr. H ₂ O	0,99	1,35	8,36	
Feuchtigkeit	0,20	0,25	0,77	
Summe	99,71	99,60	100,05	47,68

Auch wir fanden den Redwitzit in der Ziegeleigrube südwestlich Lorenzreuth bei Marktredwitz tiefgründig zersetzt und zermürbt, doch war weder durch typische Färbung der Verwitterungsprodukte noch durch Vorhandensein von Überdeckungsschichten ein höheres Alter der Verwitterung, die man wohl als schwache Kaolinitisierung bezeichnen kann, festzustellen. Ein ganz ähnlicher Redwitzit steht im Steinbruch nordöstlich von Lorenzreuth beim Punkt 524 der Karte 1:100000 an, wo er aber fest ist und kugelschalig verwittert. Von beiden Punkten wurden Proben entnommen.

Probe 3 gibt den frischen Redwitzit wieder. Er ist ein groß-mittelkörniges granitisches Gestein von grauschwarzer Gesamtfarbe.

¹⁾ Vgl. W. E. Tröger, Spezielle Petrographie der Eruptivgesteine. Ein Nomenklaturkompendium. I. A. d. Dtsch. Min. Ges., Berlin 1935, S. 331.

²⁾ A. Wurm, Erl., S. 18.

Die schwarz gefärbten Minerale Biotit und Hornblende nehmen dominierend am Aufbau teil, daneben sind makroskopisch deutlich hell gefärbter Feldspat und Quarz sichtbar, auch Pyrit läßt sich stellenweise erkennen. Das Gestein stammt aus dem Bruch bei der Rathaus hütte nördlich von Lorenzreuth.

Probe 2 dasselbe Gestein, aber in kleinkörniger, aplitischer Ausbildung. Auch ist dasselbe stellenweise etwas bräunlich angewittert. Auch diese Probe ist vom Fundort Rathaus hütte.

Probe 1 vollkommen zersetzer Redwitzit in Gestalt eines hellgelblich gefärbten, mürben, groben Gruses. Die einzelnen Mineralanteile sind mit Ausnahme des gebleichten Glimmers kaum noch zu erkennen. Diese Probe ist der Ziegelhütte zwischen Marktredwitz und Lorenzreuth entnommen.

Zwischen beiden Fundorten scheinen in der Ziegeleigrube östlich vom Wege Lorenzreuth-Leutenberg unter der dort vorhandenen Diluvial- oder Tertiärbedeckung auch verwitterte Phyllite anzustehen, jedoch sind die Aufschlußarbeiten der Ziegelei, die bisher ihr Material nur dieser Überdeckung entnommen hat und erst neuerdings den Anfang macht, weiter in die Tiefe vorzudringen, noch nicht so weit vorgeschritten, um einen guten Einblick in die Lagerungsverhältnisse zu gestatten. Auf diese Vorkommnisse und deren Untersuchung soll erst in einem späteren Teil unserer Veröffentlichungen über die rezente und fossile Verwitterung zusammenfassend eingegangen werden. Nur hinsichtlich der Überdeckungsmaterialien möge darauf hingewiesen sein, daß ihre Altersstellung bisher noch nicht sicher ist. Es sind rotbraune, flächenhaft auftretende Lehme mit vereinzelten Quarzschorfern, denen vielleicht pliocänes Alter kommt¹⁾.

Die chemische Untersuchung der Proben ergab gegenüberstehendes Resultat.

Ein Vergleich der von A. Wurm mitgeteilten Redwitzitanalysen mit den unsrigen läßt zunächst ohne weiteres die Zusammengehörigkeit der Gesteine erkennen, wenn auch gewisse Unterschiede vorhanden sind.

Demgegenüber weist aber die Probe des vollkommen zersetzen Redwitzits eine wesentlich andere chemische Zusammensetzung auf, so daß man sich wohl die Frage vorlegen darf, ob dieses Produkt wirklich aus dem Redwitzit hervorgegangen ist, denn der auffällig hohe Kieselsäuregehalt der Probe 1 spricht nicht gerade sehr für seine Abkunft vom basischen Redwitzit, wogegen der Porphyigranit viel

¹⁾ Vgl. A. Wurm, Morphologisch-tektonische Untersuchungen usw., S. 281.

Gesamtanalysen.

	3 %	2 %	I %	wasserfrei berechnet		
				3 %	2 %	I %
SiO ₂	55,60	57,09	73,73	55,70	57,20	73,91
TiO ₂	1,36	1,15	0,10	1,36	1,15	0,10
Al ₂ O ₃	17,35	16,19	13,78	17,38	16,22	13,81
Fe ₂ O ₃	1,93	1,49	1,26	1,93	1,49	1,26
FeO	4,71	5,63	0,05	4,72	5,64	0,05
Mn ₃ O ₄	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.	Sp.
CaO	7,30	4,87	0,91	7,31	4,88	0,91
MgO	5,25	6,17	0,29	5,26	6,18	0,29
K ₂ O	2,05	2,53	4,21	2,05	2,54	4,22
Na ₂ O	2,53	2,81	3,37	2,53	2,82	3,38
P ₂ O ₅	0,54	0,53	0,95	0,54	0,53	0,95
SO ₃	0,08	0,11	0,05	0,08	0,11	0,05
Hydr. H ₂ O .	1,12	1,23	1,05	1,12	1,23	1,05
Feuchtigkeit	0,11	0,20	0,20	—	—	—
Summe	99,93	100,00	99,95	99,98	99,99	99,98

Molekulargewichtsprozentzahlen.

	3 %	2 %	I %
SiO ₂	58,58	59,51	78,69
TiO ₂	1,07	0,90	0,08
Al ₂ O ₃	10,75	9,93	8,65
Fe ₂ O ₃	0,76	0,58	0,50
FeO	4,14	4,89	0,04
CaO	8,23	5,44	1,03
MgO	8,30	9,65	0,46
K ₂ O	1,37	1,68	2,86
Na ₂ O	2,57	2,84	3,48
P ₂ O ₅	0,24	0,23	0,47
SO ₃	0,06	0,09	0,04
Hydr. H ₂ O .	3,92	4,26	3,72
Summe	99,99	100,00	100,02

erher in dieser Beziehung in Betracht zu ziehen ist. Diese Frage zu entscheiden ist bei dem Fehlen weiterer Zersetzungsstufen kaum möglich, so daß diese Lücke erst nach Beschaffung diesbezüglichen Materials ausgefüllt werden kann, doch glaubten wir seinerzeit bei der Probenentnahme mit dieser einen Probe auszukommen. Sollte es sich aber dennoch in Probe I um das Aufbereitungsprodukt des Redwitzits handeln, zu welcher Annahme wir durch ihr örtliches Vorkommen be-

rechtfertigt zu sein glaubten, so würde sich ihre chemische Beschaffenheit wohl nur dadurch erklären lassen, daß beim Verwitterungsverlauf von den silikatischen Gemengteilen nur zur Hauptsache die Hornblende und der Biotit sowie Pyroxen in Mitleidenschaft gezogen worden sind, wogegen Quarz und Feldspat weniger angegriffen wurden, denn wie die Analysenzahlen zeigen, sind die basischen Anteile wie der Kalk, die Magnesia und das Eisenoxydul besonders vermindert worden, dagegen die Kieselsäure und Alkalien beträchtlich erhöht und die Tonerde nur wenig vermindert worden. Eigenartigerweise hat sich dabei der Hydratwassergehalt kaum verändert. Wir müssen aber zugeben, daß wir für einen derartigen Vorgang wie den soeben angegebenen keine anderen Unterlagen haben, insbesondere sind die Kenntnisse über die Verwitterung der Hornblende nur äußerst gering, dasjenige aber, was zur Verfügung steht, spricht auch nicht einmal für den obig angenommenen, sich vollzogen habenden Verlauf, denn die Hornblende gilt im allgemeinen für ein sehr schwer angreifbares und wenig zersetzliches Mineral und auch der Glimmer ist nicht zu den leicht zersetzlichen silikatischen Mineralen zu rechnen. Wir hoffen jedoch durch eine erneute Probeentnahme und Untersuchung derselben einen einwandfreien Einblick in diese Verhältnisse herbeiführen zu können. Da aber das fragwürdige Zersetzungprodukt des Redwitzits nur durch seine äußere Erscheinung, d. h. durch seinen starken Aufbereitungsgrad auf ein höheres Alter hindeutet, uns aber keine geologischen Beweisgründe dafür zur Verfügung stehen, so müssen wir auch diese Frage augenblicklich für unentschieden gelten lassen.

Ganz besonders schwierig gestalten sich aber die petrographischen Verhältnisse des nunmehr zu besprechenden Verwitterungsaufschlusses von Bodenmais im Bayerischen Wald.

Nach der geognostischen Karte Bayerns von Gümbel kommt der graue Dichroitgneis bis Bodenmais zur Hauptsache vor, wenn auch südlich am Ausgang des Ortes Wald-Lagergranit verzeichnet ist. Auch soll der Gneis bei Bodenmais nach gleichem Autor mit Pegmatit durchsetzt sein¹⁾. Wörtlich heißt es ferner bei Gümbel: „Von Bodenmais gelangt man über Dichroit-reichen Gneis in die Region des körnig-flaserigen, auf der Schichtfläche mit großen schwarzen Glimmerschuppen bedeckten Gneis²⁾.“ Nach ihm hält dieser Dichroitgneis „in bezug auf seine Textur die Mitte zwischen Schuppen- und Körnelgneis. Meist körnig-streifig ausgebildet wird das Gestein durch die Beimengungen von meist unregelmäßigen, zuweilen jedoch auch mit Kristallflächen versehenen Körnern eines grünlichblauen Dichroits

¹⁾ C. W. v. Gümbel, Geognostische Beschreibung des ostbayerischen Grenzgebirges, Gotha 1868, S. 328

²⁾ C. W. v. Gümbel, Geologie von Bayern, Bd. 2, Cassel 1894, S. 451.

oder seiner Zersetzungprodukte (Aspasolith, Esmarkit, Chlorophyllit, Pinit usw.) charakterisiert. Bei Bodenmais finden sich in demselben grüner Mikroklin neben Orthoklas und Oligoklas; der Quarz kommt oft als sog. Fettquarz in rundlichen oder facettierten Körnern vor; der Glimmer ist fast ausschließlich tiefbrauner Magnesiaglimmer, der zuweilen in großen Tafeln ausgeschieden ist oder mit Fibrolith verwachsen in knotigen Partien angehängt erscheint. Weißer Glimmer gewinnt als Gemengteil, obwohl er selten ganz fehlt, doch nur untergeordnete Bedeutung. Dagegen machen sich zahlreiche accessorische Beimengungen stellenweise sehr bemerkbar, namentlich Granat, Graphit und Schwefeleisen . . . Von besonderer Verbreitung ist ein meist grobkörniger Dichroitgneis mit häufig beigemengten Granaten, welche neben dem blauen Dichroit und oft grünen Feldspat dem Gestein eine prächtige Färbung verleihen¹⁾.“ Desgleichen stellen sich auch Phyllite und Phyllitgneise dortselbst ein, doch soll den Gesteinen all dieser Art eine ziemlich nahe chemische Zusammensetzung zukommen, wie es die nachstehend von ihm wiedergegebene Mischanalyse zum Ausdruck bringt²⁾.

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
72,0	0,5	12,0	4,0	2,0	0,25	1,0	5,0	2,5	0,75	100,00 %

Als Zersetzungprodukt dieser Gesteine stellt sich nach den Angaben Gümbels ein bräunlich gefärbter lehmiger Sand ein, der auf den Höhen sehr sandig, in Mulden mehr lehmig, z. T. in „förmlichen Lehm“ übergehend bezeichnet wird und bei Anwesenheit von Hornblende eine intensiv braune Farbe tragen soll.

Auch E. Weinschenk³⁾ hebt die komplizierten Gneis-, Granit- und Pegmatitvorkommnisse des Bayerischen Waldgebirges gebührend hervor. Von granitischen Gesteinen sind es namentlich Biotitgranite und Zweiglimmergranite mit weißem, blaugrauem oder gelblichem und ganz untergeordnet rotem Feldspat, sie sind von mittlerem, gleichmäßigem Korn, eventuell jedoch auch als Kristallgranit ausgebildet, und die Zweiglimmergranite gehen in quarzdioritische und dioritische Massen über. In den basischen Gliedern der Nebengesteine finden sich Granat, Cordierit und Andalusit.

Die von uns entnommenen Proben entstammen einem Aufschluß, den man seiner Beschaffenheit nach eher als eine Sandgrube, denn als einen Steinbruch bezeichnen möchte. Er liegt am Südosteingang

¹⁾ C. W. v. Gümbel, a. a. O., S. 423.

²⁾ Ebenda, S. 425.

³⁾ E. Weinschenk, Bodenmais-Passau, Petrographische Exkursionen im bayerischen Wald, München 1914, S. 62 u. 63.

von Bodenmais, schon etwas entfernt von der Ortschaft selbst. Es ist ein kompliziertes Lager von gneisartigen, granitartigen, pegmatitischen Gesteinen und Schiefern im stark zersetzenen Zustande, das nicht einmal eine deutliche Scheidung dieser Materialien erlaubt. Dabei scheint es, als wenn die zersetzenen Gesteinsmassen eine weitere Bedeckung mit umgelagertem Material und durch diluvialen Blocklehm, wenn auch nur im geringen Maße, erfahren haben. Jedenfalls handelt es sich um tiefgründige Verwitterungerscheinungen, die in der Umgebung von Bodenmais häufiger vorkommen dürften, denn schon E. Weinschenk beschreibt einen ähnlichen Fundort in der Nähe, der seiner Beschreibung nach sogar mit unserem Fundort als identisch angesehen werden könnte. „Erst kurz vor Bodenmais“, so teilt derselbe mit, „wo sich der Wald schon lichtet und die ersten Blicke auf das reizende Bergstädtchen erlaubt, kommt ein Aufschluß, welcher der Betrachtung wert ist. Es ist eine größere Sandgrube, in der Gneis und Granit in ihren Wechselbeziehungen auftreten, in allerdings völlig verändertem Zustande, aber in ihrer Struktur wohl erhalten. Einzelne grobkörnige Pegmatite in etwas besserem Erhaltungszustand setzen darin auf und besonders schön tritt in den oberen Teilen der Grube das Hakenwerfen der steilstehenden Gneisschichten hervor, die unter dem Druck des Gehängeschuttet sich nach abwärts gebogen haben¹⁾.“

Die von uns dortselbst entnommenen Proben sind folgende:

1. Körnig-granitischer Gneis im schon zersetzenen Zustande, von weißer Gesamtfarbe mit bräunlichen Flecken. Er setzt sich makroskopisch aus weißem und grauem, noch fettglänzendem Quarz, weißem, z. T. zersetzenem Feldspat sowie wenigem, duffsem bis mattem, teilweise auch noch frischem Biotit zusammen. Auch ziemlich große, zumeist aber völlig zu einer eisenhaltigen, rotbraun gefärbten, sandigen Masse überführte Granateinsprenglinge heben sich aus der Gesamtmasse auffallend heraus. Der mineralogischen Analyse nach besteht er etwa aus 70% Quarz und Cordierit, 25% Andesin, 5% Biotit und 1% Granat.

2. Hellgrau bis weißlich gefärbtes Zersetzungprodukt dieses Gesteins im grusigen und z. T. auch sandigen Zustande.

3. Sehr feinkörniges, in seinen zersetzenen Anteilen hellgrau gefärbtes, an Hornblende und dunklem Glimmer reiches, gneisartiges Gestein, das sich in frischerer Ausbildung, nämlich in seinen inneren Teilen von schwärzlich dunkler Farbe zeigt, die auch in etwas bräunlicher gefärbte Anteile übergeht. Es besteht schätzungsweise aus

¹⁾ E. Weinschenk, a. a. O., S. 13.

annähernd 70 % Hornblende, 25 % Labradorit, 5 % Biotit und 5 % Quarz und Erz. Die Glimmer sind z. T. gebleicht und von braun gefärbten Ausscheidungen von Eisenoxydhydrat umgeben. Das in Bruchstücken vorliegende Gestein ist an seiner Oberfläche mit einer einige Millimeter starken gelblichbraunen Verwitterungsrinde überzogen. Es dürfte in ihm ein Biotitamphibolit vorliegen.

5. Hellgelbbraun gefärbtes, sehr stark aufbereitetes Zersetzungprodukt, bestehend aus mürben Bruchstücken eines völlig zersetzen gneisartigen oder glimmerschiefrigen Gesteins und den hieraus zu Sand aufgelösten Restprodukten. Seine mineralogische Untersuchung ergab die Anteilnahme von Biotit, Hornblende, Quarz und Erz an seinem Aufbau, so daß ein biotit-hornblendeschiefriges Gestein als Ursprungsmaterial angesehen werden muß, und somit diese Probe als das Verwitterungsprodukt des Biotitamphibolits (3) angesprochen werden darf.

4. Schon etwas zersetzer pegmatitischer Granit von rein hellweißer Farbe. Der graue Quarz erweist sich fettglänzend und z. T. noch frisch, der Feldspat ist erdig zersetzt von weißer Farbe, der Muskovit erweist sich noch frisch und glänzend und liegt in Blättchen vor. Die eisenführenden Akzessorien sind rötlichbraun angewittert und machen sich insofern deutlich in der weißen Gesteinsmasse kenntlich. Das Gefüge des Gesteins ist richtungslos körnig. Seiner mineralogischen Zusammensetzung nach führt das Gestein schätzungsweise 70 % Quarz, 20 % Oligoklas, 6 % Muskovit und 4 % Mikroklin.

6. Ein feingrusiger Zersatz des pegmatitischen Granits, der in seinen einzelnen Bestandteilen bräunlich und rein weißlich gefärbt erscheint. Es handelt sich hier um das Auflösungsprodukt des Gesteins zu feinem Grus, Quarze und weiße Glimmer sind in demselben noch erkennbar.

7. u. 8. Beide Proben sind einander äußerst ähnlich, sie stellen einen stark zersetzen, mürben Gneis von schiefriger Ausbildung dar, insofern braun gefärbte Lagen mit gänzlich gebleichten Partien wechseln. Die Grusbruchstücke zerfallen leicht zu erdigem Sand. Von Mineralanteilen sind nur noch der weiße Glimmer sowie einzelne große angegriffene Quarzkristalle erkennbar. Diese wurden bei der Probeentnahme zur Analyse aus der Gesamtmasse entfernt und somit diese ohne Quarzkristalle analysiert, da sonst keine Möglichkeit vorhanden war, eine brauchbare Analysenprobe zu erhalten. Es sei darauf hingewiesen, daß sich die Quarze in einer Größe bis zu 2 cm aus der Masse hervorheben.

Die chemische Untersuchung der Proben ergab nachstehende Befunde:

Gesamtanalysen.

	1 %	2 %	3 %	5 %	4 %	6 %	7 %	8 %
SiO ₂ . .	70,59	69,37	49,55	48,51	74,70	72,39	54,02	54,82
TiO ₂ . .	0,27	0,41	0,71	0,71	0,06	0,08	1,28	1,02
Al ₂ O ₃ . .	16,82	15,86	9,60	15,74	15,39	16,29	19,19	19,08
Fe ₂ O ₃ . .	0,33	2,46	5,63	7,33	0,37	0,69	7,77	7,74
FeO . .	2,49	1,21	8,36	2,89	0,22	0,08	2,16	1,72
Mn ₃ O ₄ . .	—	—	Sp.	0,02	—	—	Sp.	Sp.
CaO . .	1,98	1,57	7,00	2,59	0,50	0,94	0,90	0,72
MgO . .	2,02	1,51	14,32	9,34	0,53	0,49	2,29	2,12
K ₂ O . .	1,75	1,01	0,64	1,17	4,42	3,90	3,11	3,51
Na ₂ O . .	2,03	1,06	0,44	0,11	2,18	1,93	0,53	0,64
P ₂ O ₅ . .	0,33	0,21	0,24	0,38	0,38	0,43	0,20	0,26
SO ₃ . .	0,03	0,02	0,02	0,04	0,03	0,07	0,04	0,02
Hydr. H ₂ O	1,45	4,16	2,76	7,81	1,20	2,31	6,08	6,14
Feuchtigkeit . .	0,37	1,64	0,81	3,48	0,20	0,63	2,63	2,30
Summe	100,46	100,49	100,08	100,12	100,18	100,23	100,20	100,09

Wasserfrei berechnet.

	1 %	2 %	3 %	5 %	4 %	6 %	7 %	8 %
SiO ₂ . .	70,53	70,18	49,91	50,20	74,71	72,68	55,37	56,06
TiO ₂ . .	0,27	0,41	0,72	0,73	0,06	0,08	1,31	1,04
Al ₂ O ₃ . .	16,80	16,04	9,67	16,29	15,39	16,36	19,67	19,51
Fe ₂ O ₃ . .	0,33	2,49	5,67	7,58	0,37	0,69	7,96	7,91
FeO . .	2,49	1,22	8,42	2,99	0,22	0,08	2,21	1,76
Mn ₃ O ₄ . .	—	—	Sp.	0,02	—	—	Sp.	Sp.
CaO . .	1,98	1,59	7,05	2,68	0,50	0,94	0,92	0,74
MgO . .	2,02	1,53	14,43	9,66	0,53	0,49	2,35	2,17
K ₂ O . .	1,75	1,02	0,64	1,21	4,42	3,92	3,19	3,59
Na ₂ O . .	2,03	1,07	0,44	0,11	2,18	1,94	0,54	0,65
P ₂ O ₅ . .	0,33	0,21	0,24	0,39	0,38	0,43	0,20	0,27
SO ₃ . .	0,03	0,02	0,02	0,04	0,03	0,07	0,04	0,02
Hydr. H ₂ O	1,45	4,21	2,78	8,08	1,20	2,32	6,23	6,28
Summe	100,01	99,99	99,99	99,98	99,99	100,00	99,99	100,00

Vergleicht man zunächst die chemische Zusammensetzung der von diesen Proben am wenigsten angegriffenen Gesteine mit der von v. Gümbel angegebenen durchschnittlichen Gesamtzusammensetzung der kristallinen Gesteine der Umgegend von Bodenmais (vgl. S. 463), so muß man zugeben, daß hier keine rechte Übereinstimmung festzustellen ist, was natürlich einerseits schon z. T. mit dem Zerstzungszustande unserer Gesteinsproben im Zusammenhang stehen

Molekulargewichtsprozentzahlen.

	1 %	2 %	3 %	5 %	4 %	6 %	7 %	8 %
SiO ₂ . .	73,43	69,01	47,68	45,21	78,70	75,09	55,00	55,64
TiO ₂ . .	0,21	0,30	0,52	0,49	0,04	0,06	0,98	0,77
Al ₂ O ₃ . .	10,30	9,28	5,43	8,63	9,54	9,94	11,49	11,39
Fe ₂ O ₃ . .	0,13	0,92	2,03	2,56	0,15	0,27	2,96	2,94
FeO . .	2,16	1,00	6,70	2,24	0,20	0,07	1,83	1,45
CaO . .	2,21	1,68	7,22	2,59	0,56	1,04	0,98	0,79
MgO . .	3,15	2,25	20,67	13,05	0,83	0,76	3,50	3,23
K ₂ O . .	1,17	0,64	0,39	0,70	2,97	2,59	2,02	2,27
Na ₂ O . .	2,04	1,02	0,41	0,10	2,22	1,94	0,52	0,63
P ₂ O ₅ . .	0,14	0,09	0,10	0,15	0,55	0,19	0,08	0,11
SO ₃ . .	0,02	0,01	0,01	0,03	0,03	0,06	0,03	0,01
Hydr. H ₂ O	5,03	13,80	8,85	24,26	4,22	7,99	20,62	20,77
Summe	99,99	100,00	100,01	100,01	100,01	100,00	100,01	100,00

kann, oder aber auch andererseits die Befunde soweit voneinander abweichen können, daß trotz jenes Umstandes nicht auf eine auch nur annähernde Übereinstimmung erkannt werden kann, denn treten uns doch in den vorliegenden Gesteinsproben ausgesprochene Vertreter sowohl der sauren als auch der basischen Gesteine entgegen.

Was die Umwandlung des dem Dichroitgneis Gümbels wohl von allen drei Gesteinen am nächsten stehenden körnig-granitischen Gneis oder Mischgneis anbetrifft, so erweist sich dieselbe verhältnismäßig nicht allzu groß, wie dies ihre auf wasserfreie Substanz berechnete Zusammensetzung zeigt. Kieselsäure und Tonerde sind so gut wie kaum verändert worden, die Erdalkalien nur wenig verringert worden und nur die Alkalien haben eine etwas größere Abnahme erfahren. Allein das Eisen ist unter erheblicher Oxydation etwas erhöht worden, wie ebenso das Hydratwasser vermehrt worden ist. Allerdings weisen die Molekulargewichtsprozentzahlen auf eine geringe Verminderung im Gehalt an Kieselsäure und Tonerde hin, gleiches gilt für das Eisenoxyd und ebenso für alle sonstigen am Aufbau des Gesteins beteiligten Stoffe, was eine Folge der erheblichen Zunahme des Hydratwassergehaltes ist.

Der Biotitamphibolit läßt auf Grund der wasserfrei berechneten Werte abermals kaum auf eine Veränderung des Kieselsäuregehaltes erkennen, wohl aber zeigt sich eine beträchtliche Vermehrung der Tonerde und eine mit starker Oxydation des Eisens gepaarte Verminderung desselben an. Die Erdalkalien haben stark abgenommen, desgleichen das Natron, nicht aber das Kali, das stark erhöht worden ist. Das Hydratwasser hat mit dem Grade der Zersetzung stark zugenommen. Demgegenüber lehren die Molekulargewichtsprozentzahlen, daß trotz-

dem, wenn auch nur sehr geringfügig, eine Abnahme der Kieselsäure erfolgt ist, während sie die sonstigen Feststellungen aus den auf wasserfreie Substanz berechneten Analysenwerten bestätigen.

Die Verwitterung des pegmatitischen Granites läßt sowohl bei Heranziehung der wasserfrei berechneten Analysenbefunde als auch der Molekulargewichtsprozentzahlen nur auf sehr geringe Verschiebungen schließen, die sich im gleichen Sinne vollzogen haben. Nur eigentlich beim Kalk und beim Kali treten sie etwas stärker in Erscheinung, insofern nämlich der erstere etwas stärker vermehrt, das letztere vermindert erscheint. Das Hydratwasser gibt auch hier wieder besonders den Vollzug der Umwandlung zu erkennen.

Ein Unterschied in der Zusammensetzung der beiden letzten Proben 7 und 8, die als Zersetzungspprodukte eines Gneises zu gelten haben, liegt kaum vor. Es ist zu bemerken, daß beide Proben getrennt in nicht nebeneinander liegenden Schichten im Aufschluß vorgefunden wurden, so daß es sich hier zwar um Verwitterungsprodukte ein und desselben Gesteins, aber nicht um solche, die einen stufenweisen Fortschritt der Verwitterung wiedergeben, handelt. Allerdings dürften sie, sowohl dem Augenschein nach als auch zufolge der analytischen Befunde, als Restprodukte eines verhältnismäßig tief angegriffenen Gneisgestein anzusehen sein. Man würde sie ihrer äußereren Beschaffenheit nach sehr wohl als kaolinitisierte Zersetzungspprodukte bezeichnen können.

Soweit nun unser vorliegendes Untersuchungsmaterial von Bodenmais in Frage kommt, läßt sich zusammenfassend feststellen, daß die erkannten chemischen Veränderungen, mit Ausnahme derjenigen, die sich beim basischen Biotitamphibolit gezeigt haben, doch nur verhältnismäßig recht wenig tief eingreifend gewesen sind, was um so auffälliger erscheint, als die Restprodukte der Verwitterung ein durchaus tief zersetzes Aussehen tragen und vermuten lassen. Nun ist zwar nicht zu erkennen, daß auch schon die zugehörigen Gesteinsproben einer mehr oder weniger starken Zersetzung unterlegen haben, und uns die frischen Ausgangsmaterialien in ihrer stofflichen Beschaffenheit nicht bekannt geworden sind, so daß das Ausmaß des Verwitterungsvorganges nicht festgelegt werden kann. Ebensowenig vermögen wir darüber nähere Auskunft zu geben, ob es sich in den beobachteten Verwitterungerscheinungen um solche der Jetzzeit oder der Vorzeit handelt, wenn auch die Überdeckung mit einem wahrscheinlich diluvialen Material für letzteres spricht, wozu noch tritt, daß die äußere Beschaffenheit der zersetzen Gesteine und ihrer Aufbereitungspprodukte ein höheres Alter vermuten läßt. Wir werden also in besagten Richtungen erst dann ein Urteil fällen können, wenn noch weiteres Untersuchungsmaterial vorliegt, das wir aber hoffen,

später beibringen zu können. Unsere diesbezüglichen Fragen lassen sich somit erst später beantworten, insbesondere dann, wenn wir in der Lage sind, die gesamten Kaolinitisierungsvorgänge, um welche es sich auch hier z. T. handelt, näher zu erörtern. Dennoch soll noch im vorliegenden Teilabschnitt nachfolgend Untersuchungsmaterial beigebracht werden, um die dem äußersten Anschein nach z. T. als vorhanden anzusehende kaolinische Natur solcher Verwitterungsprodukte klar zustellen, indem allerdings nur auf einige der in der vorliegenden Mitteilung behandelten Proben Rücksicht genommen wird.

Leider war es nun zwar nicht möglich, uns zu diesem Zwecke der gleichen Methode zu bedienen, die bei der diesbezüglichen Untersuchung der Verwitterungsprodukte in den Erläuterungen zu Blatt Wunsiedel durchgeführt worden ist und die nach den Ausführungen dortselbst, sowie in der schon mehrfach zitierten Abhandlung von A. Wurm, die kaolinische Beschaffenheit des Granits vom Bahnhof Redwitz sowie auch anderer Proben ergeben hat, da keinerlei Angaben dafür dortselbst vorhanden sind, und es bekanntermaßen sehr von der Methode abhängt, welche Resultate man erhält. Wir sind daher nur in der Lage, auf die von uns benutzte Methode hinzuweisen. Sie wurde in der Weise durchgeführt, daß das Probematerial nacheinander erstmalig mit 10%iger Salzsäure 4 Stunden auf dem lebhaft siedenden Wasserbade unter Rückflußkühlung behandelt wurde, darauf nach Auswaschung und Filtration des Rückstandes $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem Wasserbade mit einer 5%igen Natriumkarbonatlösung ausgezogen wurde und nach abermaligem Auswaschen mit Wasser der Rückstand zweitmalig mit 50%iger Schwefelsäure 3 Stunden auf dem Sandbade abgeraucht und schließlich wiederum mit 5%iger Natriumkarbonatlösung eine $\frac{3}{4}$ Stunde behandelt wurde. Die hierdurch in Lösung gegangenen Mengen der einzelnen Bestandteile stellten sich wie auf S. 470 angegeben.

Wenn somit nun auch unsere bisherigen Feststellungen nicht gerade sehr deutlich auf einen Kaolinitisierungsvorgang des Gneis- und Granitmaterials vorliegenden Gebietes schließen lassen, so darf doch nicht unerwähnt bleiben, daß auch unstreitig fossile Verwitterungsprodukte des Granits im anschließenden Gebiet der Passauer Umgegend auftreten¹⁾, die gleichfalls als kaolinitisierte Materialien gelten. Sie konnten von uns aber noch nicht in den Kreis der Untersuchung hineinbezogen werden, da der Krieg unseren Aufnahmen im

¹⁾ Vgl. J. Stadler, Geologie der Umgegend von Passau. Geogn. Jahresh. München 38, 64—65 (1925). — A. Frentzel, Das Passauer Granitmassiv. München 1911. — Kraus, Geologie des Gebietes zwischen Ortenburg und Vilshofen. Geogn. Jahresh. 1915, 109...;

	Probe 1 Katzbach	Probe 2 Bodenmais	Probe 6 Bodenmais	Probe des zersetzen Redwitzits
	%	%	%	%
Salzsäureauszug.				
SiO ₂ HCl-lösl. . . .	0,16	0,16	0,14	0,12
SiO ₂ Carb.-,	1,51	1,68	1,64	0,65
SiO ₂ Ges.-,	1,67	1,84	1,78	0,77
Al ₂ O ₃	1,98	7,08	2,05	0,34
Fe ₂ O ₃	0,29	3,06	0,64	0,71
CaO	0,05	0,07	0,05	0,20
MgO	0,12	0,86	0,19	0,09
K ₂ O	0,27	0,95	0,27	0,20
Na ₂ O	0,04	0,04	0,05	0,05
Schwefelsäureauszug.				
SiO ₂ H ₂ SO ₄ -lösl. . .	0,05	0,06	0,05	0,03
SiO ₂ Carb.-, . . .	0,03	0,03	0,03	0,04
SiO ₂ Ges.-, . . .	0,08	0,09	0,08	0,07
Al ₂ O ₃	3,59	3,01	3,63	3,00
Fe ₂ O ₃	0,11	0,45	0,08	0,07
CaO	—	—	—	Sp.
MgO	0,07	0,11	0,06	0,06

Gelände ein Ziel setzte. Wir haben aber die Absicht, auch diese Vorkommnisse zu berücksichtigen und werden bei dieser Gelegenheit nach Untersuchung des zu sammelnden Materials auf die einschlägigen Fragen nochmals und eingehender zurückkommen, da uns später ein umfangreicheres Material zur Lösung dieser Frage zur Verfügung stehen wird, insofern als dann auch die phyllitischen Gesteine dieser Gegend hinsichtlich ihres Verwitterungsverlaufes Behandlung gefunden haben werden.

Werfen wir zum Schluß einen zusammenfassenden Rückblick auf die durch vorstehende Feststellungen gewonnenen Erkenntnisse über den Verlauf der fossilen und rezenten Verwitterung der Gneisgesteine, so läßt sich sehr wohl ein recht deutlicher Unterschied beider Vorgänge für die Aufschlüsse im südwestlichen Spessart und im Osterzgebirge dartun, der sogar zu ihrer Unterscheidung auf rein chemischem Wege imstande ist, denn die fossile Verwitterung gibt sich im Gegensatz zur rezenten Umwandlung deutlich als ein zu einer siallatisch-allitischen Bodenbildung führender Vorgang zu erkennen. Er hat heute nur noch sein Analogon in den Verwitterungsgebilden der feuchtwarmen tropischen und subtropischen Gebiete. Insbesondere lehrt die präconoman erfolgte Verwitterung des Gneises und Granites im Osterzgebirge, daß die auf diese Weise zustande gekommenen Pro-

dukte durch weitere, sekundäre Vorgänge diagenetischer Art ihre abschließende Ausbildung von der Beschaffenheit eines umgewandelten Gesteins erlangt haben, so daß ihre Natur als fossile Verwitterungsgebilde mit zunehmendem geologischen Alter weniger deutlich in Erscheinung tritt. Derartig markante Unterschiede ließen sich jedoch bei der Untersuchung der Verwitterung der gneisartigen Gesteine im Gebiet des Oberpfälzer und des Bayerisch-Böhmischen Waldes nicht oder doch nur kaum feststellen. Hier tritt uns überall, mehr oder weniger stark ausgeprägt, eine sehr tiefgründige Verwitterung der kristallinen Gesteine entgegen, die sich rein äußerlich durch aschgraue oder weißgraue Farbtönungen der Restprodukte äußerst auffällig erweist und daher den Eindruck einer Kaolinitisierung der Gesteine hervorruft. Jedoch für eine derartige Beschaffenheit dieser Verwitterungsgebilde haben wir durch unsere Untersuchungen bisher keinen zwingenden Beweis erbringen können. Auch auf Grund geologischer Indizien das Alter dieser Verwitterungsgebilde festlegen zu können, bereitet hier große Schwierigkeiten, wenn auch die große Tiefgründigkeit, gepaart mit der Färbung der Restprodukte der Verwitterung, für ein höheres Alter sprechen. Erst nach eingehender Kenntnis der Verwitterungsscheinungen der phyllitischen Gesteine dieser Gebiete hoffen wir in der Lage zu sein, diesem Fragenkomplex und seiner Lösung näher treten zu können.

Göttingen im Dezember 1940.

Über Schwermetall-Chromophore in synthetischen Fluoriten.

Von K. F. Chudoba (Bonn), W. Kleber (Bonn)
und J. Siebel (Magdeburg).

Mitteilung Nr. 133 aus dem Mineralogisch-Petrologischen Institut
der Universität Bonn.

Inhaltsübersicht: Einleitung. — I. Experimenteller Teil. — A. Herstellung synthetischer CaF_2 -Schmelzkörper. 1. Ausführung der Versuche. 2. Ergebnisse. a) Schmelzen mit Fe_2O_3 -Zusätzen. b) Schmelzen mit MnCO_3 - und MnO_2 -Zusätzen. c) Schmelzen mit Cr_2O_3 -Zusätzen. d) Schmelzen mit mehreren Komponenten. e) Schmelzen mit sonstigen Zusätzen. — B. Erhitzungsversuche. — C. Fluoreszenzerscheinungen. — II. Theoretischer Teil. 1. Deutung der Beobachtungen. 2. Diskussion der Farberscheinungen bei natürlichen Fluoriten. — Zusammenfassung. — Schrifttum.

Einleitung.

Flußspat ist bekanntlich ein ausgeprägt allochromatisches Mineral. Außer wasserhell farblos sind die Fluorite meist mehr oder weniger intensiv gefärbt: Grau oder braun, wein- bis honiggelb, lauch- bis smaragdgrün, himmelblau, grünlichblau, violettblau bis violett, seltener rot, rosen- bis karminrot [5].

Über die Ursachen dieser mannigfaltigen Färbungen ist bis heute wenig bekannt. Die Diskussion darüber, ob es sich bei den Fluoritfärbungen um organische oder anorganische Pigmente handelt (vgl. [5]), ist erledigt und endgültig zugunsten der anorganischen Substanz entschieden worden [3]. Auf Grund experimenteller Untersuchungen gelang es dann zu zeigen, daß in vielen Fällen stöchiometrisch überschüssige Ca-Atome als Farbursache in Betracht zu ziehen sind [4, 7, 8]. Analog wie bei den Alkalihalogeniden stellen hierbei die neutralen Ca-Atome Farbzentren dar, deren Plätze im Fluoritgitter durch Wanderung der Elektronen verlagert werden können.

Fast gänzlich unberücksichtigt blieben bei der bisherigen Behandlung des Fluorit-Farbproblems die Wirkungsweise und Bedeutung der gitterfremden Schwermetallatome. Nur gelegentlich ist auf diese Möglichkeit hingewiesen worden [2].

Bei zahlreichen anderen allochromatischen Mineralien (z. B. Korund, Spinell, Beryll, Topas, Zirkon) spielen Schwermetallchromophore eine große Rolle. Es war daher interessant nachzuprüfen, inwieweit auch beim Fluorit mit solchen Farbpigmenten zu rechnen ist. Auf Veranlassung des einen von uns (Chudoba) wurde daher versucht, auf synthetischem Wege Fluorite mit Zusätzen charakteristischer Schwermetallverbindungen herzustellen und die dabei auftretenden Farbwirkungen und Farberscheinungen zu untersuchen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sowie ihre experimentellen Grundlagen sind ausführlicher in einer Dissertation [9] niedergelegt worden.

I. Experimenteller Teil.

A. Herstellung synthetischer CaF_2 -Schmelzkörper.

1. Ausführung der Versuche.

Nachdem mehrere Versuche, geeignete Fluoritkristalle aus der Lösung zu gewinnen, fehlgeschlagen waren, wurde die Darstellung aus dem Schmelzfluß in Angriff genommen. Ausgangsmaterial waren CaF_2 -Präparate, chemisch reinst von Merck-Darmstadt. Die Erhitzung bis zum Schmelzpunkt erfolgte in einem Hochtemperatur-Universalofen, System Nernst-Tammann. Die Schmelzprodukte waren im allgemeinen porös, und je nach der Abkühlungszeit zeigt sich eine mehr oder weniger inhomogene Farbverteilung.

2. Ergebnisse.

a) Schmelzen mit Fe_2O_3 -Zusätzen.

Es wurde eine große Reihe von CaF_2 -Schmelzflußkristallen mit verschiedenen großen Zusätzen von Ferrioxyd hergestellt, wobei außerdem die Abkühlungszeit, maximal 6 Stunden, variiert wurde.

Ein Schmelzkörper mit einem Fe_2O_3 -Gehalt von 5 Gew.-% und einer 2ständigen Abkühlungsdauer zeigte eine schwach bläuliche Farbwirkung. Dabei ergab sich u. d. M. das Vorhandensein einzelner plattiger, intensiv-rotbrauner Kriställchen und in manchen Hohlräumen schwach gelbe Aggregate. Ein weiterer Schmelzkörper, der unter den gleichen Bedingungen dargestellt war, wies sowohl bläuliche als auch braunrote Partien auf.

Ein sehr homogener Schmelzkörper mit $1\frac{1}{2}\%$ Fe_2O_3 und einer 4ständigen Abkühlungsdauer war ausschließlich blau gefärbt, während Schmelzaggregate mit 8% Fe_2O_3 ziemlich dunkelbraun waren. In diesem Falle wechselte allerdings die Färbung zum Rande hin von braun über grünlichblau nach farblos.

Auch ein 10%iger Fe_2O_3 -Schmelzkörper zeigte einen braunroten Kern, der zonar von blauen Randpartien umgeben war.

Aus diesen und weiteren Versuchsergebnissen wurde gefolgert, daß das „ Fe_2O_3 “ Träger verschiedener Farben sein kann. Und zwar ist die Farbwirkung von der Konzentration und der Wärmebehandlung abhängig. Offenbar spielt dabei in erster Linie die Dauer der Abkühlung oder allgemeiner die Wärmebehandlung überhaupt eine Rolle. Farben, wie Braun, Rotbraun oder Dunkelrot wurden im wesentlichen bei kürzeren Abkühlungszeiten gewonnen (1—2,5 Stunden). Hellblaue und blaue Schmelzkörper nahmen eine Mittelstellung ein. Bei ihnen betrug die Abkühlungszeit etwa 3—4 Stunden. Schließlich entstanden bei langen Abkühlungszeiten (4—6 Stunden) grünliche bis farblose Schmelzaggregate.

b) Schmelzen mit MnCO_3 - und MnO_2 -Zusätzen.

Die Versuche mit MnCO_3 - und MnO_2 -Zusätzen wurden ebenfalls bei verschiedenen Konzentrationen und bei verschiedenen Abkühlungszeiten durchgeführt. Auf einige charakteristische Ergebnisse sei kurz eingegangen.

Bei einem Zusatz von 5% MnCO_3 bei 2ständiger Abkühlungszeit ergaben sich grüne Farbtöne, die zwischen Blaßgrün, Graugrün und intensivem Grün schwankten.

Eine Schmelze, die während 3—4 Stunden abgekühlt wurde, und 10% MnCO_3 enthielt, lieferte ein Präparat von violettblauer Farbe.

Graugrüne und blauviolette Farbtönungen zeigte ein Schmelzaggregate mit 2% MnO_2 und einer Abkühlungszeit von 4 Stunden.

Kristallaggregate mit einem MnO_2 -Zusatz von 1% (Abkühlungsdauer 2 Stunden) wiesen bläuliche und grünliche Farben auf. Auch hierbei ergab sich ein zonarer Aufbau der Färbung. Der Schmelzkern war blau, während die Außenpartien graugrün erschienen.

Bei den Versuchen mit Zusätzen von Mn-Verbindungen ergibt sich demnach eine ebenfalls deutliche Abhängigkeit des Farbcharakters von der Dauer der Erhitzung bzw. Abkühlung. Damit hängt selbstverständlich die Beobachtung zusammen, daß die Schmelzkörper nicht durchwegs homogen gefärbt sind, sondern in den Farberscheinungen eine merkbare Abhängigkeit vom Temperaturgradienten erkennen lassen.

Insgesamt ergibt sich bei den Versuchen mit Mn-Zusätzen, daß bei kurzer Abkühlungsdauer (bis etwa 3 Stunden) grüne und graugrüne Schmelzkörper auftreten. Bei größeren Abkühlungszeiten (etwa 3—4 Stunden) werden die Farben vorwiegend violettblau. Wird die Abkühlungszeit noch stärker erhöht (4—6 Stunden), so

werden die Schmelzflußkristalle rot gefärbt. Mit wachsender Abkühlungszeit findet sich demnach ein Übergang der Farben von Grün über Violett nach Rot.

c) Schmelzen mit Cr_2O_3 -Zusätzen.

Obwohl die farbgebende Eigenschaft des Chromoxyds bei vielen Mineralien (z. B. Rubin, Spinell) gut bekannt ist, ergaben sich doch bei unseren Versuchen verschiedenartige Erscheinungen, die sich nicht immer leicht in übersichtliche Regeln zusammenfassen lassen.

Bei Schmelzen mit 6% Cr_2O_3 (Abkühlungszeit 4 Stunden) wurden violett-bläuliche und braunrote Farben erzielt. Eine Schmelze mit 8% Cr_2O_3 -Zusatz wies nach der Abkühlung von 3 stündiger Dauer Partien mit starker Grünfärbung neben solchen mit Rotfärbung und schließlich auch mit blauvioletter Färbung auf.

Ein Zusatz von 10% Cr_2O_3 (Abkühlungszeit 1 Stunde) erzeugte ein fast einheitlich grün gefärbtes Schmelzagggregat, während bei nur ½% Cr_2O_3 und einer Abkühlungsdauer von 3 Stunden hauptsächlich rote Kristalle mit schwachen blauvioletten Tönungen festzustellen waren.

Die Versuche mit Cr_2O_3 -Zusätzen ergaben, daß hierbei weniger die Abkühlungsdauer einen Einfluß auf die Färbung ausübt als die Konzentration: Bei geringen Konzentrationen tritt immer Rotfärbung auf, während bei höheren Konzentrationen Cr_2O_3 -Zusätze die Schmelzkörper grün färben. Stillwell [10] hat einen ähnlichen Einfluß der Cr-Konzentration bei der Verfärbung des Korunds feststellen können. Bei mittleren Chromgehalten erhielt er — analog wie es auch bei den CaF_2 -Synthesen der Fall ist — ein blaustichiges Rot. Entsprechend finden sich mit wachsender Konzentration beim CaF_2 Übergänge von Rot über Blauviolett nach Grün. Durchschnittlich tritt schon bei einem Gehalt von 2—3% Cr_2O_3 eine Grünfärbung auf. Es ist interessant, daß beim Al_2O_3 das Übergangsgebiet bei einer wesentlich höheren Cr_2O_3 -Konzentration liegt als beim CaF_2 , nämlich bei 30%.

d) Schmelzen mit mehreren Komponenten.

Bei Schmelzkörpern mit mehreren Schwermetall-Chromophoren ist im allgemeinen eine subtraktive Farbmischung zu erwarten.

Bei Versuchen mit Zusätzen von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2$ wurden z. T. blaue, z. T. grüne Farbtöne erzielt.

Eine große Mannigfaltigkeit von Farbtönen ergab sich bei den Mischungen von $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ als Zusätze zur CaF_2 -Schmelze. Beispielsweise lieferte ein Zusatz von 5% $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\%$ Cr_2O_3 bei

einer Abkühlungszeit von 3 Stunden bläuliche Schmelzkörper mit untergeordnet rötlichen Partien.

Bemerkenswert ist, daß die Rotfärbung des Chroms bei den Mischungen mit Al_2O_3 im Vergleich zu den reinen $\text{CaF}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schmelzen auch noch bei etwas höheren Cr-Konzentrationen zu beobachten ist. Vielfach treten bei $\text{CaF}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schmelzen auch braune bis gelbe Farben auf. Es ist anzunehmen, daß es sich dabei um Subtraktionsfarben zwischen Rot und Grün handelt. Ein Schmelzkörper mit einem Zusatz von 10% Al_2O_3 , 10% Fe_2O_3 und 5% Cr_2O_3 zeigte eine bläulichrote Mischfarbe.

Bei dem Schmelzsystem $\text{CaF}_2-\text{MnCO}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ traten vorwiegend grüne Farbtönungen auf. Ein Schmelzkörper mit einem Zusatz von 5% MnCO_3 und 2% Cr_2O_3 (Abkühlungszeit 4 Stunden) zeigte neben kleinen grünlichen Partien intensiv braune Farbtönungen. Auch hier ist die Braufärbung als subtraktive Mischfarbe zwischen Rot und Grün zu deuten.

e) Schmelzen mit sonstigen Zusätzen.

Es wurden schließlich noch eine Reihe von Färbungsversuchen durchgeführt, auf die im Rahmen der vorliegenden Untersuchung weniger Wert gelegt worden ist. Immerhin dürfte es sich lohnen, wenigstens kurz auf die Ergebnisse dieser Versuche hinzuweisen.

Schmelzkörper mit Al_2O_3 -Zusatz zeigten erwartungsgemäß keine Verfärbung. Nur bei hohen Konzentrationen bedingte das eingelagerte Aluminium einen grauen Farnton.

Farblos bis grau blieben auch die Schmelzpräparate mit den Fluoriden des Kupfers, Nickels und Bleis.

Nickelsalz-Zusätze ergaben meist graugrüne bis gelbliche Schmelzaggregate.

Titandioxydzusätze verursachten gelbliche Farbtöne.

CaF_2 -Schmelzen mit einem mittleren Gehalt an Kobaltsalzen wurden bläulichgrau.

Mit Alkalien und Erdalkalien wurden erwartungsgemäß keine Farbwirkungen erzielt. Demgegenüber lieferten Versuche mit Zusätzen an Seltenen Erden wiederum positive Ergebnisse.

CaF_2 -Schmelzkörper mit eingelagerten Uranverbindungen zeigten je nach der Konzentration Farbtönungen von Gelbräunlich bis Bräunlichgrau. Ebenso erzeugt Thoriumnitrat einen bräunlichgelben Farbton. Mit Yttrium konnten dagegen keine Farbwirkungen erzielt werden. Cerioxyd verlieh den CaF_2 -Schmelzflußkristallen je nach der Konzentration einen bräunlichen bis hellgelben Farbcharakter. Das Ceroxyd Ce_2O_3 als Zusatz lieferte farblose Präparate, während geringe Mengen von Praseodymoxyd rotbraun färbten.

B. Erhitzungsversuche.

Zur Vertiefung der Ergebnisse, die bei der Untersuchung der farbgebenden Eigenschaften von Schwermetallverbindungen bei CaF_2 -Schmelzflußkristallen gewonnen wurden, wurden die Schmelzkörper thermisch nachbehandelt; ist es doch eine bekannte Erscheinung, daß vor allem durch Wärmebehandlung entscheidende Farbänderungen erzielt werden können [1]. So ergab sich auch bei unseren Versuchen, daß fast ausnahmslos bei den Schmelzkörpern ein Farbwechsel festzustellen ist.

So wiesen blau und rotbraune Schmelzaggregate mit Fe_2O_3 -Zusätzen, die im allgemeinen bei 1200°C in einem Tammann-Ofen getempert wurden, einen Farbumschlag nach intensiv Blau auf. Ein Schmelzkörper mit einem tiefroten Kern und blauen Außenpartien zeigte nach dem Tempern einen hellblauen Kern, während der blaue Rand farblos geworden war. Intensiv braunrote Aggregate wurden zunächst blau, um bei längerem Erhitzen schließlich gänzlich farblos zu werden. Grüne Färbungen von durch MnCO_3 verfärbten Schmelzkörpern ließen sich in wenigen Minuten bei 800°C in ein zartes Blau überführen. Bei einer noch stärkeren Temperung traten tief violette und schließlich rote Farbtöne auf. Mitunter waren nach dem Tempern von lauchgrünen Schmelzflußkristallen auf ebenfalls 800°C neben einzelnen blauvioletten Stellen sofort rötliche Farbtönungen zu beobachten. Rote und grüne Schmelzaggregate die mit Cr_2O_3 -Zusätzen hergestellt worden sind, wurden beim Tempern blau.

C. Fluoreszenzerscheinungen.

Im Anschluß an die Beobachtung der Farbwirkung und Farbveränderung erschien es zweckmäßig, auch die Untersuchung der Lumineszenzfähigkeit der dargestellten Fluoritproben durchzuführen. Zu diesem Zwecke wurden die Präparate mit dem UV.-Licht einer Hanauer Quarzlampe bestrahlt.

Im Gegensatz zu den natürlichen Fluoriten, bei denen blaue und rote Fluoreszenz überwiegt, fluoreszierten alle hergestellten synthetischen Präparate in blauen und violetten Farbtönungen.

Eine Beziehung zwischen Chemismus der eingebauten Komponenten und der Fluoreszenzfarbe konnte nicht festgestellt werden. Es erscheinen vielmehr vor allem die Einbauart der Chromophore, sowie deren Konzentration eine wesentliche Rolle zu spielen. Beispielsweise zeigten die beiden Schmelzkörper mit 5% Cr_2O_3 und 1% MnO_2 bzw. 5% Cr_2O_3 und 2% MnO_2 vollständig verschiedenartige Fluoreszenzerscheinungen: Das erste Präparat fluoreszierte tiefblau, während das zweite überhaupt keine Fluoreszenz aufwies.

Die Dünnschliffuntersuchung u. d. M. ergab, daß beide in ihrer Struktur wesentliche Unterschiede besitzen. Im allgemeinen konnte festgestellt werden, daß die Fluoreszenzerscheinungen von Schmelzkörpern, die auch im Dünnschliff u. d. M. große Unterschiede zeigten, verschieden waren. Bei den meisten Versuchsobjekten konnte nach dem Tempern eine merkbare Änderung der Fluoreszenzfarbe beobachtet werden.

Im folgenden geben wir eine Übersicht über die festgestellten Fluoreszenzerscheinungen (in Klammer ist die Fluoreszenzfarbe nach dem Tempern angegeben):

1. Stark violett fluoreszieren:

$\text{CaF}_2 + 1\% \text{ Fe}_2\text{O}_3$ (unverändert),
 $+ 3\% \text{ Fe}_2\text{O}_3$ (dunkelviolett),
 $+ 10\% \text{ Fe}_2\text{O}_3$ (dunkelviolett, z. T. mehr nach blau),
 $+ 20\% \text{ Fe}_2\text{O}_3$ (dunkelviolett),
 $+ 5\% \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 5\% \text{ MnO}_2$ (mehr nach rot).

2. Blauviolett fluoreszieren:

$\text{CaF}_2 + 5\% \text{ Fe}_2\text{O}_3$ (dunkelviolett),
 $+ 5\% \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 5\% \text{ MnO}_2$ (dunkler),
 $+ 5\% \text{ Al}_2\text{O}_3 + 5\% \text{ Cr}_2\text{O}_3$ (heller),
 $+ 10\% \text{ Al}_2\text{O}_3 + 3\% \text{ Cr}_2\text{O}_3$ (unverändert),
 $+ 10\% \text{ Al}_2\text{O}_3 + 5\% \text{ Cr}_2\text{O}_3$ (heller).

3. Blau fluoreszieren:

$\text{CaF}_2 + 6\% \text{ Fe}_2\text{O}_3$ (dunkler),
 $+ 8\% \text{ Fe}_2\text{O}_3$ (dunkler).

4. Rotviolett fluoreszieren:

$\text{CaF}_2 + 1\% \text{ Fe}_2\text{O}_3$ (violett),
 $+ 3\% \text{ MnCO}_3$ (unverändert).

5. Grünlichblau fluoreszieren:

$\text{CaF}_2 + 5\% \text{ Fe}_2\text{O}_3$ (dunkler).

6. Keine Fluoreszenz zeigten Schmelzkörper mit $10\% \text{ Cr}_2\text{O}_3$, $5\% \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 10\% \text{ Cr}_2\text{O}_3$, $5\% \text{ Cr}_2\text{O}_3 + 5\% \text{ MnO}_2$ usw.

Phosphoreszenz konnte in keinem Fall beobachtet werden.

II. Theoretischer Teil.

1. Deutung der Beobachtungen.

Aus den Beobachtungen können wir allgemein die Folgerung gewinnen, daß die Färbung der CaF_2 -Schmelzkörper vom Chemismus des eingebauten Farbträgers, von seiner Konzentration und von der thermischen Behandlung der Präparate abhängt.

Wenn man sich darüber im klaren ist, daß die Absorption der Proben durch Elektronenschwingungen der einzelnen Metallionen

bedingt ist, so ist diese allgemeine Feststellung ohne weiteres verständlich, da der Aufbau der Elektronenhülle einer Partikel von seiner Art, seiner Wertigkeit, von den Einbaubedingungen, von Druck und Temperatur abhängt.

Bei der Färbung durch Eisenionen wird die Farbwirkung im wesentlichen durch das Ferroferri-Gleichgewicht bedingt sein (vgl. auch [6]). Bei kleinen Abkühlungszeiten treten rote Farben auf, was ohne Zweifel auf dem Vorliegen des Ferrioxids beruht. Bei höheren Temperaturen werden auch nach der Beobachtung Hoffmanns [6] die Ferrioionen angereichert. Diese bedingen offenbar Farblosigkeit bzw. schwachgrünlche Farbtönungen. Nimmt man an, daß bei der roten Färbung neben dem Grün ein Teil des Gelb absorbiert wird, ebenso bei der grünen Färbung Rot und Gelb, so bleibt als subtraktive Mischfarbe Blau übrig. In der Tat konnten bei mittleren Erhitzungsdauern bei den $\text{CaF}_2\text{—Fe}_2\text{O}_3$ -Schmelzen blaue Farbnuancen beobachtet werden. Diese Erscheinung kann also darauf zurückgeführt werden, daß die Farbwirkung gleichzeitig durch Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen erzeugt wird.

Auch beim Mangan ist die Mannigfaltigkeit der Farberscheinungen mit großer Wahrscheinlichkeit auf die wechselnde Wertigkeit der Manganiionen zurückzuführen. In vielen Fällen kann violette Färbung aus dem Vorhandensein von Mn (IV) abgeleitet werden. Es ist daher auch anzunehmen, daß die blauviolette Färbung der bei mittleren Abkühlungszeiten (3—4 Stunden) entstandenen Schmelzkörper auf den Mn^{4+} -Ionen beruht. Für die rote Farbe der $\text{CaF}_2\text{—Mn}$ -Schmelzflußkristalle können die Mn^{3+} -Ionen verantwortlich gemacht werden, während die grünen Färbungen, die bei kurzen Abkühlungszeiten auftreten, auf das Mn (II) zurückzuführen wären.

Bei den Farbversuchen mit Cr_2O_3 ergab sich eine deutliche Abhängigkeit der Farbqualität von der Konzentration: Die Absorptionsbande verschiebt sich mit steigender Konzentration nach größeren Wellen. Stillwell [10] sucht diese Erscheinung beim Al_2O_3 mit Hilfe der Annahme einer roten und grünen Modifikation von Cr_2O_3 zu deuten. Es ist aber recht fraglich, ob eine derartige hypothetische Annahme notwendig ist. Da Cr(VI)-Verbindungen ebenfalls rote Färbung aufweisen, z. B. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, so ist der Gedanke nicht von der Hand zu weisen, daß hierbei auch wiederum die Wertigkeitsverhältnisse eine Rolle spielen. Bei geringer Konzentration würde demnach das Chrom in hoher Dispersion als Cr^{+6} -Ion in das Wirtgitter eingebaut, während bei höheren Konzentrationen das Cr_2O_3 selbst stabil bleibt, in größeren Partikeln im Schmelzflußkristall eingelagert ist und dadurch den grünen Farnton bedingt. Sehr wahrscheinlich ist also, daß bei dem beobachteten Farbwechsel die Teilchengröße eine Rolle spielt. In diesen Zu-

sammenhang gehört wohl auch das Ergebnis einer röntgenographischen Teilchengrößenbestimmung, wonach die Kristallite der roten CaF_2 -Schmelzkörper größer sind als die der grünen. Dies entspricht übrigens auch den Beobachtungen Yoshimuras [11], nach denen die Teilchengrößen in den grünen Fluoriten kleiner sein müssen als in den roten. Demnach wäre zu vermuten, daß bei den grünen Schmelzkörpern kleinere Cr_2O_3 -Kristallchen zwischen den CaF_2 -Kristalliten eingelagert sind. Im Dünnschliff eines Schmelzkörpers mit 7% Cr_2O_3 konnten beispielsweise dendritenartige Fremdstanzeinlagerungen festgestellt werden.

Über die Einbauverhältnisse der Schwermetall-Chromophore etwas Positives auszusagen, ist naturgemäß außerordentlich schwierig. Nach den Größenbeziehungen der Ionenradien besteht für die zweiwertigen Ionen des Eisens und Mangans durchaus die Möglichkeit der isomorphen Einlagerung. Bekanntlich liegen die Radien der Fe^{2+} - und Mn^{2+} -Ionen mit 0,82 Å und 0,91 Å verhältnismäßig nahe bei dem Ionenradius des Ca^{2+} (1,06 Å). Diese kristallchemische Beziehung zwischen dem zweiwertigen Calcium, Eisen und Mangan kommt sehr schön beispielsweise bei den Granaten zum Ausdruck. Ihre Formel kann mit $\text{X}_3\text{Y}_2\text{Z}_3\text{O}_{12}$ geschrieben werden, wobei $\text{X} = \text{Ca}^{2+}$, Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} sein kann. Bei dem Einbau von Fe^{2+} - bzw. Mn^{2+} -Ionen wird man also an eine mehr oder weniger lückenlose isomorphe Einlagerung denken können.

Anders liegt der Fall bei den Ionen Fe^{3+} (0,67 Å), Mn^{4+} (0,52 Å) und Cr^{3+} (0,65 Å). Hier sind die Unterschiede zum Radius des zweiwertigen Calciums wesentlich größer, so daß auch mit weniger engen Einbauarten zu rechnen ist.

2. Diskussion der Farberscheinungen bei natürlichen Fluoriten.

Sucht man die gewonnenen Ergebnisse auf die Beurteilung der Farberscheinungen natürlicher Fluorite anzuwenden, so ist dabei, wie immer in solchen Fällen, große Vorsicht geboten. Trotzdem wird man mit großer Wahrscheinlichkeit sagen können, daß bei vielen natürlichen Flußpäten neben der Farbwirkung durch stöchiometrisch überschüssige Ca-Atome sowie der Seltenen Erden auch Schwermetall-Chromophore eine wichtige Rolle spielen werden. Zunächst weisen die Analysen vieler natürlicher, gefärbter Fluorite darauf hin, daß geringe Gehalte an Schwermetalloxyden, insbesondere etwa an Fe_2O_3 , durchaus in Betracht zu ziehen sind. Als Beispiel möge folgende Analyse (Siebel) eines blaugrünen Kristalls angeführt werden:

	%		%
CaF ₂	93,97	Cr ₂ O ₃	—
Fe ₂ O ₃	1,07	NiO	—
SiO ₂	1,23	CuO	—
Al ₂ O ₃	0,94	MnO	Spur
MgO	0,31	CO ₂	0,35
BaO	0,25	SO ₂	0,52
CaO	0,86	H ₂ O ⁻	0,26
			99,76

Die blaugrüne Farbe dieses Fluorits darf mit großer Wahrscheinlichkeit dem verhältnismäßig hohen Gehalt an Fe₂O₃ zugeschrieben werden. Sicher ist,—das ergibt sich auch aus älteren Fluorit-Analysen,—daß der Eisengehalt beim Flußspat eine nicht unwesentliche Rolle spielt. Dies wird dann auch für die vorhandenen Farberscheinungen gelten können.

Verschiedene Proben natürlicher Fluorite wurden in diesem Zusammenhange auch spektralanalytisch untersucht. Stets konnte ein Eisengehalt nachgewiesen werden. Öfters wurden Linien von Selteneren Erden erkannt. Linien des Mangans und auch einige Male Linien des Chroms wurden beobachtet. Äußerst selten scheinen dagegen die Elemente Cu, Ni und Co vorzuliegen.

Wichtig erscheint es auch nachzuprüfen, wie sich die Farben natürlicher Fluorite bei thermischer Behandlung ändern. Es ergibt sich so die Möglichkeit, dieses Verhalten mit den entsprechenden Erscheinungen bei den synthetischen Fluoriten zu vergleichen. Mit diesem Ziele wurden zahlreiche Proben natürlicher Flußspatkristalle erhitzt. Es zeigte sich, daß die meisten Kristalle schon bei einer Temperatur von 220°—240°C unter lebhaftem Dekrepitieren entfärbt wurden. Einige wenige Fluoritvarietäten behielten ihre Farbe auch beim Erhitzen bis zu 1000°C bei oder aber änderten mehr oder weniger intensiv ihren Farbton. So wurde z. B. ein bläulicher, mit Pyrit verwachsener Kristall von Todtnau grünlichig. Oder ein rot-gelber Fluoritwürfel von Gersdorf wurde nach dem Tempern bläulich (vgl. Erhitzungsversuche an synthetischen Fluoriten mit Fe₂O₃-Zusatz!). Ein hellgrüner Flußspat zeigte nach dem Erhitzen eine bläulichere Farbtönung.

Diese Beispiele, bei denen auch nach längerem Erhitzen keine Farblosigkeit, sondern ein Farbwechsel eintrat, lassen mit großer Wahrscheinlichkeit Schwermetall-Ionen als Farbträger vermuten. Jedoch ist es nicht von vornherein abzulehnen, daß auch bei den sich verfärbenden Kristallen ein Metallgehalt als Chromophor eine Rolle spielt. Hierzu ist vor allem zu bemerken, daß die natürlichen Fluorite als pneumatolytische und hydrothermale Produkte zum großen Teil aus wässrigen Lösungen entstanden sind. Der Vergleich

mit den Schmelzversuchen ist daher nicht in allen Richtungen zwingend. Es ist etwa anzunehmen, daß Feuchtigkeitsgehalte, die bei natürlichen Flußpatkristallen analytisch fast stets nachweisbar sind, bei den Entfärbungsprozessen eine gewisse Bedeutung haben werden.

Auch die Ergebnisse von Bestrahlungsversuchen mit Röntgenstrahlen lassen deutlich eine Parallele zwischen natürlichen und künstlichen Flußpatkristallen erkennen. Hier zeigten beispielsweise honiggelbe Würfel eine einwandfreie Farbverschiebung nach Hellgrün. Einige durch Fe_2O_3 -Zusätze schwach blau gefärbte bis farblose synthetische Fluorite erhielten nach einer nur $\frac{1}{2}$ stündigen Bestrahlung (200 kV., 5 MA.) eine kornblumenblaue Farbe. Einige schwach grüne Schmelzkörper mit MnCO_3 -Zusatz wurden blau. Chromschmelzen zeigten nach Röntgenbestrahlung keine Farbänderung.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine Reihe von synthetischen CaF_2 -Schmelzkörpern mit Zusätzen verschiedener Metallverbindungen hergestellt. Insbesondere wurden mit Beimengungen von Fe_2O_3 , Cr_2O_3 und MnCO_3 mannigfaltige Farbwirkungen erzeugt. Die Farberscheinungen hängen ab von der chemischen Zusammensetzung und der Konzentration der eingelagerten Komponente, sowie der thermischen Vor- und Nachbehandlung des Präparates. Bei kleineren Abkühlungszeiten ergeben sich mit Fe_2O_3 rote Farben, bei langen Abkühlungszeiten Farblosigkeit und schließlich bei mittleren Abkühlungszeiten blaue Farbtöne. Bei Einlagerung von MnCO_3 ergab sich mit wachsender Abkühlungsdauer eine Änderung von Grün über Blauviolett nach Rot. Beim Cr_2O_3 war die Farbwirkung deutlich von der Konzentration abhängig. Bei geringen Konzentrationen (bis 3 %) erschienen rote, bei höheren Konzentrationen grüne Farbtöne. Im Zwischengebiet herrschen blauviolette Färbungen vor.

2. Durch nachträgliches Tempern wurden Farbänderungen hervorgerufen.

3. Fluoreszenzerscheinungen bei den synthetischen, gefärbten Fluoriten wurden beobachtet und beschrieben.

4. Es wurde versucht, die beobachteten Erscheinungen im wesentlichen auf Grund der verschiedenen Wertigkeitsstufen der eingelagerten Metallionen zu deuten.

5. Es wurde gezeigt, daß auch bei zahlreichen natürlichen Fluoriten eine fargebende Wirkung von Schwermetalleinlagerungen angenommen werden kann.

Danach kann Grünfärbung in erster Linie den Ferroionen zugeschrieben werden. Daneben werden gelegentlich auch Mn_2^{+} -Ionen, Chrom, Nickel oder auch Kupfer in Frage kommen können.

Blaufärbungen können auf das Vorhandensein von Ferri-ferrokomplexen in bestimmten Mengenverhältnissen zurückgeführt werden. Durch Kobalt und evtl. auch durch Kupfer können die CaF_2 -Kristalle ebenfalls blau gefärbt sein.

Gelbfärbung kann durch Eisen oder auch durch Seltene Erden (z. B. Cer) hervorgerufen werden.

Violettfärbungen deuten auf Mangan hin.

Rotfärbung wird meistens wohl durch Ferrioxyd oder Chrom hervorgerufen. Mangan erzeugt mehr rosa Farbtöne.

Durch mehrere Komponenten können Mischfarben, wie Braun, Graugrün und dgl. erzeugt werden.

Bonn, im Januar 1941.

Literaturverzeichnis.

1. Chudoba, K. F., Probleme der Farbveränderung und Farbveredlung an Schmucksteinen. Bonn 1940. — 2. Chudoba, K. F. und Th. Dreisch, Farbänderung und Absorption des Zirkons von Mongka, Hinterindien. *Zbl. Min. A* 1936, 65. — 3. Doelter, C., Handbuch der Mineralogie 4 (3), 193 (1931). — 4. Goebel, L., Radioaktive Zersetzungerscheinungen am Flußspat. *Zbl. Min. A* 1930, 465. — 5. Hintze, C., Handbuch der Mineralogie 1 (2), 2381 (1915). — 6. Hoffmann, J., Über Ionen- und Atomfärbungen künstlich hergestellter und natürlicher Apatite. *Chem. d. Erde* 11, 552 (1938). — 7. Mollwo, E., Über Elektronenleitung und Farbzentren in Flußspat. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* 1, 79 (1934). — 8. Przibram, K., Absorption band and electron transitions in coloured fluorites. *Nature* 141, 970 (1938). — 9. Siebel, J., Beitrag zum Farbproblem des Fluorits. *Diss. Bonn* 1941. — 10. Stillwell, Ch. W., The color of ruby. *J. Phys. Chem.* 30, 1441 (1926). — 11. Yoshimura, J., The absorption of naturally coloured fluorites. *Sci. Pap. Inst. phys. chem. res.* 20, 170 (1933).

Untersuchungen an Palagonittuffen und über ihre Bildungsbedingungen.

Von Hans-Jürgen Hoppe.

Mit 12 Abbildungen im Text.

Inhaltsübersicht.

I. Einleitung. II. Chemische und mikroskopische Untersuchungsergebnisse an Palagonittuffen. a) Palagonittuff von Portella di Palagonia. b) Palagonittuff von Gullfoß (Island). c) Palagonittuff vom Krisuvik-Weg (Island). d) Weitere Palagonitanalysen. e) Auswertung der Analysenergebnisse. III. Verwitterungsversuche am Sideromelan von Portella di Palagonia. a) $r = 3-10 \mu$; $p_H = 3$. b) $r = 3-10 \mu$; $p_H = 9$. c) $r = 3-10 \mu$; $p_H = 11$. d) $r < 1 \mu$; $p_H = 5,8$. e) Auswertung der Verwitterungsversuche. f) Zersetzungversuche an anderen Gläsern unter besonderer Berücksichtigung ihres Verhaltens bei höheren Temperaturen. IV. Erörterung der Ergebnisse der Palagonitanalysen und der Verwitterungsversuche am Sideromelan hinsichtlich der Bildungsbedingungen der Palagonitsubstanz. V. Zusammenfassung. VI. Literaturverzeichnis.

I. Einleitung.

Der Name Palagonit wurde von W. Sartorius von Waltershausen [1] für eine bernsteingelbe bis dunkelkolophoniumbraune Substanz gegeben, die von ihm in sizilianischen Tuffen bei Aci Castello und Palagonia und später auch auf Island gefunden wurde. Mit dem Palagonit eng verbunden ist ein fast wasserfreies Basaltglas, das Sartorius von Waltershausen als Sideromelan bezeichnet. Er erkannte die Palagonitsubstanz als ein Umwandlungsprodukt des Sideromelans. Er versucht beide auf chemischem Wege durch Herauslösen der Palagonitsubstanz mit verdünnten Säuren zu trennen. Aber sein Verfahren gibt fehlerhafte Werte, die er zu korrigieren sucht.

Für eine Erkenntnis der chemischen Vorgänge bei der Palagonitbildung sind jedoch die Analysenergebnisse der reinen Substanzen erforderlich. Es mußte daher versucht werden, diese auf mechanischem Wege voneinander zu trennen.

Als Untersuchungsmaterial wurden drei Palagonittuffe verwandt, von denen einer auf Sizilien bei Portella di Palagonia von Herrn Prof.

Correns und zwei auf Island bei Gullfoß von Herrn Dr. H. Winkler und am Krisuvik-Weg von Herrn Prof. M. Trautz gesammelt wurden.

II. Chemische und mikroskopische Untersuchungs-ergebnisse an Palagonittuffen.

a) Palagonittuff von Portella di Palagonia.

Zu der Geologie von Palagonia schreibt Sartorius von Waltershausen [I, S. 215]: „Die vulkanischen Gebilde des Val di Noto . . . durchbrechen die tertiären Kalkstein- und Mergelablagerungen der sog. syrakusaner Formation und fallen im wesentlichen an das Ende ihrer submarinen Ablagerung, nachdem bereits der größere Teil jener fertig unter dem Meeresspiegel lag.“ Die Kalkablagerungen werden von vertikalen Basaltgängen durchsetzt und von Mandelsteinen und palagonisierten Aschen überdeckt. Der untersuchte Palagonittuff besteht aus Sideromelan- und Basaltbruchstücken, die durch Palagonitkörper und Zeolithe verbunden sind.

Mikroskopisch besteht der Palagonittuff zur Hauptsache aus Sideromelan, einem meist klar durchsichtigen Glase von gelbgrüner Farbe. Plagioklas und Olivin bilden darin Einsprenglinge, von denen besonders der Olivin stark angeschmolzen ist. Die Struktur der einzelnen Sideromelanlapilli ist nicht einheitlich. Neben klar durchsichtigen Lapilli kommen auch solche vor, deren Grundmasse mit Mikrolithen durchsetzt ist. Oft macht eine reihenförmige Anordnung der Mikrolithen die Fließtextur deutlich. Die Lichtbrechung des Sideromelanglases wurde zu $1,586 \pm 0,001$ und die Dichte nach der Pyknometermethode zu $2,779 \pm 0,001$ bestimmt. Der Durchmesser der Sideromelanlapilli geht von 0,2—1 cm und mehr.

Vom Rande aus, auch entlang Sprüngen und Blasenräumen, sind die Sideromelankörper in ein braunes, weniger durchsichtiges Material umgewandelt, in den eigentlichen Palagonit. Seine Lichtbrechung schwankt um $1,49 \pm 0,02$. Vereinzelt findet sich faserig ausgebildeter Palagonit mit η_y in der Längsrichtung. Bei der Umwandlung des Sideromelans in Palagonit ist die Fließtextur vollkommen erhalten geblieben. Auch die Einsprenglinge sind im Palagonit noch vollkommen unverändert vorhanden. Durch eine 0,02 mm dicke, feingeschichtete Zone werden Sideromelan und Palagonit voneinander abgegrenzt. Die Dicke der Palagonitränder selbst beträgt 0,2—0,8 mm.

Am äußeren Rande der Palagonitschichten befinden sich etwa 0,01 mm dicke Serpentinüberzüge von grünlicher Farbe und aggregatartiger Doppelbrechung. Die Lichtbrechung liegt etwas über Kanadabalsam. Die Lücken zwischen den Sideromelankörpern sind von Zeolithen ausgefüllt, die sehr oft sphärolithisch ausgebildet sind. Im Kern

der Sphärolithe befindet sich ein Mineral von mittlerer Doppelbrechung, dann folgt ein schmaler Ring eines schwach violett gefärbten Zeoliths. Hieran schließen sich Natrolithkristalle an, die sich zum Kern hin keilförmig zuspitzen. Die Lichtbrechung des Natroliths beträgt 1,482.

Zur Analyse geeigneter Sideromelan war leicht zu erhalten. Die aus dem Palagonittuff herausgesuchten Sideromelanlapilli wurden durch mechanische Reinigung von den Palagonitüberzügen befreit. Durch Bestimmung des Brechungsindex wurde die Gleichmäßigkeit des Materials überprüft. Der Gehalt an Plagioklas- und Olivineinsprenglingen beträgt 5%. Schwieriger war es reine Palagonitsubstanz zu erhalten. Die Abtrennung wurde durch eine Schwerkettrennung erreicht. Sie soll im folgenden beschrieben werden:

Das Ausgangsmaterial, der Palagonittuff, der möglichst frei von größeren Sideromelan- und Basaltbruchstücken war, wurde zerkleinert und gesiebt. Als für die Trennung besonders geeignet erwies sich die Fraktion 0,060—0,250 mm Ø. Feinere Fraktionen trennten sich zu schwer, während bei größeren die abgetrennten Palagonitkörner sehr oft mit den anderen Komponenten verwachsen waren. Als Schwerlösung wurde eine Bromoform-Tetrachlorkohlenstoffmischung verwendet. Sie wurde zunächst so eingestellt, daß ein Zeolithkorn darin unterging. Die Dichte der Lösung betrug dann ungefähr 2,0. Durch Schütteln mit dieser Lösung und Absitzenlassen wurde das Leichtere, die Palagonitsubstanz, getrennt und noch einige Male so behandelt, nachdem vorher jedesmal die Lösung noch mit etwas Tetrachlorkohlenstoff verdünnt worden war. Das so erhaltene Produkt war völlig frei von Sideromelan, Olivin, Plagioklas und Basalt. Der Großteil der wenigen Zeolithe, die noch darin enthalten waren, wurde unter der Lupe herausgelesen. Das Endprodukt war so fast völlig frei von Zeolithen.

Analysen:

I. Sideromelan, Portella di Palagonia.

II. Palagonit, Portella di Palagonia.

	I	II		I	II
SiO ₂	51,9	33,0	CaO	10,4	7,0
TiO ₂	1,6	2,3	Na ₂ O	2,6	0,7
Al ₂ O ₃	14,7	8,3	K ₂ O	0,4	0,3
Fe ₂ O ₃	1,6	15,2	H ₂ O ⁺	0,20	9,3
FeO	8,6	—	H ₂ O ⁻	0,16	18,3
MnO	Sp.	0,1	Summe	100,86	99,5
MgO	8,7	5,0			

Bei der Palagonitsubstanz wurde der FeO-Gehalt nicht bestimmt. Der auffälligste Unterschied zwischen den beiden Analysen ist der hohe

Wassergehalt des Palagonits. Um auch die Veränderungen der anderen Komponenten zu veranschaulichen, wurde der Palagonit auf wasserfreie Substanz umgerechnet und beim Sideromelan alles Eisen als Fe_2O_3 berechnet und das gesamte H_2O in Abgang gebracht.

	I	II	III	IV	V
SiO_2	51,9	46,1	98,6	52,5	52,5
TiO_2	1,6	3,2	3,04	(+ 0,16)	0
Al_2O_3	14,7	11,5	27,9	16,4	58,8
Fe_2O_3	11,2	21,2	21,2	0	0
MnO	Sp.	0,15	—	(+ 0,15)	0
MgO	8,7	7,0	16,5	9,5	57,5
CaO	10,4	9,8	19,7	9,9	50,2
Na_2O	2,6	1,0	4,9	3,9	79,5
K_2O	0,4	0,4	0,76	0,36	47,4
	101,5	100,35	192,60	92,56	48,0

I. Sideromelan.

II. Palagonit wasserfrei.

III. Sideromelanwerte mit 1,895 multipliziert.

IV. Verlust, Unterschied III gegen II.

V. Verlust der einzelnen Komponenten in % (Verhältnis IV:III).

Vergleicht man die auf diese Art vereinfachten Werte der Sideromelan- (I) und Palagonit- (II) Analysen, so findet man, daß dann der Fe_2O_3 -Gehalt im Palagonit 1,895 mal höher ist als im Sideromelan. Eine solche Anreicherung kann nur dadurch bedingt sein, daß sich die übrigen Komponenten z. T. sehr viel stärker gelöst haben als das Eisen. Eine Zufuhr an Eisen von außen, etwa durch Diffusion, kann hier nur von sehr geringer Bedeutung sein. Nimmt man an, daß das Eisen sich bei der Umwandlung des Sideromelans in Palagonit praktisch nicht gelöst hat — worauf später noch genauer eingegangen wird —, so läßt sich auf folgende Weise berechnen, wieviel sich von jeder Komponente gelöst hat. Man multipliziert die Werte der Spalte I mit 1,895 und erhält so den Gehalt der Komponenten im Palagonit unter der Voraussetzung, daß sie in demselben Maße angereichert werden wie das Eisen. zieht man von diesen Werten (Spalte III) den wirklichen Gehalt im Palagonit ab, so erhält man die bei der Palagonitbildung gelösten Mengen (Spalte IV). Aus dem Verhältnis der Werte der Spalten IV und III zueinander ergibt sich der prozentuale Verlust der Komponenten bei der Umwandlung.

Bei dieser Berechnung ergibt sich, daß auch TiO_2 und MnO konstant geblieben sind, denn ihre geringen Zunahmen liegen hier innerhalb der analytischen Fehlergrenzen. Die Löslichkeit der anderen Komponenten nimmt in der Reihenfolge K_2O , CaO , SiO_2 , MgO , Al_2O_5 ,

Na_2O zu (Spalte V). Weiter ergibt sich, daß aus 192,60 Gewichtsteilen Sideromelan 100 Teile wasserfreien Palagonits oder 139 Teile wasserhaltigen Palagonits gebildet wurden. Unter Benutzung der Dichten für Sideromelan = 2,779 und 2,0 für Palagonit ergibt sich hieraus, daß sich aus 69,3 Raumeinheiten Sideromelan 69,5 Einheiten Palagonit gebildet haben. Bei der Umwandlung sind 48 % des Sideromelans verloren gegangen.

b) Palagonittuff von Gullfoß (Island).

Während es sich bei dem Palagonittuff von Portella di Palagonia um ein Umwandlungsprodukt handelt, das durch Reaktion mit dem Meerwasser entstanden ist, bildete sich der Tuff von Gullfoß durch Einwirkung von Eis- oder Gletscherwasser auf basaltische Ergüsse (nach Peacock [2]). Der Tuff besteht zum größten Teil aus Sideromelanbruchstücken, die durch hellgelbe Palagonitsubstanz verkittet ist. Vereinzelt finden sich Kalkspatkristalle darin.

Mikroskopisch ergibt sich folgendes Bild:

Der hellgrüne Sideromelan enthält im Vergleich zu dem von Portella di Palagonia sehr viel Einsprenglinge von Olivin und Plagioklas. Seine Lichtbrechung beträgt $1,607 \pm 0,001$. Palagonit ist verhältnismäßig wenig vorhanden. Der Übergang von Sideromelan in weingelben Palagonit ist nur an wenigen Stellen zu beobachten. Die Lücken zwischen den Sideromelankörnern sind von einer hellbraun- bis dunkelbraunbestäubten Masse ausgefüllt. Sie ist vollkommen frei von Einsprenglingen. Die Lichtbrechung von $n = 1,45-1,50$ und die unten angeführte Analyse der durch Schweretrennung isolierten Substanz entsprechen durchaus einer Palagonitsubstanz. Die Struktur des Tuffs läßt sich dadurch erklären, daß wahrscheinlich eine starke mechanische Beanspruchung stattgefunden hat (z. B. durch Gletscher). Hierbei hat sich der weniger harte Palagonitüberzug vom Sideromelan gelöst. Durch anhaltenden Druck ist dann das Ganze wieder verfestigt worden.

Analysen:

Eine Analyse des Sideromelans von Gullfoß ist von Peacock [2] gegeben worden. Nach dem bereits beim Palagonittuff von Portella di Palagonia beschriebenen Verfahren wurde auch hier die Palagonitsubstanz von Sideromelan und Kalkspat befreit. Die Palagonitsubstanz läßt sich jedoch nicht ohne weiteres mit dem Sideromelan vergleichen, da letzterer sehr viele Einsprenglinge von Olivin und Plagioklas enthält.

	I	II	III
SiO ₂	46,39	39,3	51,2
TiO ₂	1,27	0,9	1,2
Al ₂ O ₃	16,27	13,0	16,9
Fe ₂ O ₃	1,35	9,7	12,6
FeO	9,96	—	—
MnO	Sp.	0,1	0,13
MgO	9,77	7,0	9,1
CaO	13,00	6,8	8,9
Na ₂ O	1,40	Sp.	—
K ₂ O	0,15	Sp.	—
P ₂ O ₅	0,05	—	—
H ₂ O ⁺	0,15	10,0	—
H ₂ O ⁻	0,10	13,5	—
Summe	99,86	100,3	100,03

I. Sideromelan von Gullfoß, Analytiker: W. u. F. Herdsman.

II. Palagonitsubstanz, Gullfoß.

III. Wasserfreier Palagonit aus II berechnet.

c) Palagonittuff von Krisuvik-Weg (Island).

Charakteristisch für diesen Tuff ist die Palagonitsubstanz, die z.T., besonders in den Blasenräumen des Sideromelans faserig ausgebildet ist. Die kristalline Ausbildungsform des Palagonits ist nach Peacock durch die Einwirkung von heißen Quellen bedingt, die in der Umgegend von Krisuvik besonders häufig sind. Das Material ist schon einmal beschrieben worden [3, S. 468].

Die gereinigte Palagonitsubstanz hat folgende Zusammensetzung.

SiO ₂	34,5	CaO	5,5
TiO ₂	1,9	Na ₂ O	n. b.
Al ₂ O ₃	14,7	K ₂ O	n. b.
Fe ₂ O ₃	19,0	H ₂ O ⁺	9,6
FeO	n. b.	H ₂ O ⁻	11,0
MnO	0,2	Summe	100,8
MgO	4,4		

d) Weitere Palagonitanalysen.

Außer den bisher aufgeführten Analysen gibt es noch einige ältere, die jedoch von nicht ganz reiner Palagonitsubstanz gemacht worden sind.

i. Zersetzungsrinde eines Basaltes vom Boden des Atlantischen Ozeans [4, 5].

Es handelt sich hier um die glasige Erstarrungsrinde eines submarinen, basischen Lavaergusses. An der Oberfläche und entlang Sprüngen ist das hellgrüne Glas in Palagonit umgewandelt, nach innen zu geht das hellgrüne Glas in eine opake Grundmasse über. Ganz

außen ist das Handstück von einer Mangankruste umgeben. Die Rinde besteht etwa zu 90% aus Palagonitsubstanz. Die Zusammensetzung des hellgrünen Glases — dieses entspricht dem Sideromelan — und die der opaken Grundmasse dürften nahezu dieselben sein, man kann also die Analyse des Kerns als Sideromelananalyse verwerten.

2. Tiefseepalagonit aus dem Pazifischen Ozean [6].

Fundort: $13^{\circ} 28' S$, $149^{\circ} 30' W$, Tiefe 4298 m.

Station 276 der Challenger-Expedition.

Das Material ist ein Sideromelanlapilli, der von Palagonitkrusten umgeben ist.

3. Palagonittuff von Hvalfjördur, Island.

Dieser Palagonittuff ist von Peacock [2] beschrieben worden. Er ist gekennzeichnet durch den hohen Palagonitgehalt von 76%. Innerhalb des Palagonits haben sich aus diesem sphärolitische Aggregate von Chlorit und Zeolithen gebildet. Der Gehalt an Chlorit beträgt 14%, der der Zeolithen (Stilbit und Faujasit) 7% und der des Sideromelans 3%.

Analysen:

	ra	rb	2a	2b	3
SiO ₂	49,54	36,36	46,76	37,8	35,35
TiO ₂	0,78	0,91	n. b.	n. b.	2,1
Al ₂ O ₃	16,47	16,20	17,71	13,7	11,15
Fe ₂ O ₃	2,30	16,56	1,72	12,3	10,28
FeO	7,55	0,93	10,92	—	2,19
MnO	0,19	1,25	0,44	2,5	0,22
MgO	7,91	4,86	10,37	1,9	6,52
CaO	11,43	6,77	11,56	1,6	7,01
Na ₂ O	2,62	2,01	1,83	3,8	0,16
K ₂ O	0,30	0,94	0,17	3,4	0,19
H ₂ O+	0,95	6,31	n. b.	8,0	8,90
H ₂ O—	0,27	6,26	n. b.	15,0	15,50
BaO	0,17	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
Cr ₂ O ₃	0,04	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
P ₂ O ₅	0,08	0,13	n. b.	n. b.	0,24
S	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	0,07
NaCl	—	1,15	n. b.	n. b.	n. b.
Summe	100,60	100,64	101,48	100,00	99,87

1a. Sideromelan des Basaltes vom Boden des Atlantischen Ozeans.

1b. Palagonitrinde des Basaltes vom Boden des Atlantischen Ozeans.

2a. Sideromelankern des Tiefseepalagonits aus dem Pazifischen Ozean.

2b. Palagonitrinde des Tiefseepalagonits aus dem Pazifischen Ozean nach einer Analyse von Sipöcz berechnet [7].

3. Palagonittuff von Hvalfjördur, Island; der Gehalt an Palagonitsubstanz beträgt 76%.

Wie beim Palagonit von Portella di Palagonia lassen sich auch bei den beiden Tiefseepalagoniten rechnerisch die Veränderungen feststellen, die der Sideromelan bei der Umwandlung in Palagonit erfahren hat. Bei dem Tiefseepalagonit aus dem Pazifischen Ozean wurde jedoch davon abgesehen, da hier die Palagonitrinde schon sehr stark von Zeolithen durchsetzt ist. Bei den Werten für die Zersetzungsrinde des Basaltes vom Boden des Atlantischen Ozean tritt eine Ungenauigkeit dadurch ein, daß der Sideromelan wie auch der Palagonit etwa 10% an Einsprenglingen enthält. Wählt man Eisen als konstante (= schwerlöslichste) Komponente, so ergibt sich für MnO und K₂O eine Zunahme, für die übrigen Oxyde erhält man folgende Verlustprozente:

SiO ₂	55,5	MgO	62,6
TiO ₂	30,0	CaO	64,0
Al ₂ O ₃	40,6	Na ₂ O	54,0
Fe ₂ O ₃	0,0	K ₂ O	(+ 100,0)
MnO	(+ 300,0)	Sideromelan	48,0

e) Auswertung der Analysenergebnisse.

Für einen Versuch aus den Analysenergebnissen auf die chemischen Vorgänge bei der Palagonitbildung zu schließen, stehen insgesamt sechs Palagonitanalysen zur Verfügung. Davon sind zwei von Tiefseepalagoniten (Atlantischer und Pazifischer Ozean); submarin gebildet ist ferner der Palagonit von Palagonia und wahrscheinlich auch der von Hvalfjördur. Subglazial ist der Palagonit von Gullfoß, während der vom Krisuvik-Weg durch Einwirkung von heißen Quellen entstanden ist.

An Sideromelananalysen werden vier angeführt; zu einem Vergleich mit den entsprechenden Palagoniten läßt sich jedoch nur die von Palagonia und mit bestimmten Einschränkungen auch die vom atlantischen Tiefseesideromelan verwenden.

Die Palagonitsubstanz besteht zu einem wesentlichen Teil — etwa 20—30% — aus Wasser. Der Eisengehalt ist fast ausschließlich in der dreiwertigen Form vorhanden. Mit Ausnahme der beiden Tiefseepalagonite ist der Gehalt an Alkalien sehr gering.

Vergleicht man Palagonit- und Sideromelananalysen, nachdem man sie auf wasserfreie Substanz umgerechnet hat, so ist bei den Palagoniten eine Anreicherung des Gesamteisens festzustellen. Es ist schon erwähnt worden, daß diese Zunahme nicht durch eine Zufuhr von außen — etwa durch Diffusion — hervorgerufen sein kann. Bei den Tiefseepalagoniten ist jedoch ein gewisser Anteil des Eisens auch in deren Manganrinden vorhanden.

Stärker als das Gesamteisen sind bei den beiden Tiefseepalagoniten MnO und K₂O angereichert. Da bisher nur sehr wenig Analysenmaterial vorliegt, ist es jedoch schwer zu entscheiden, ob die Anreicherung dieser Komponenten durch ihre Schwerlöslichkeit oder etwa durch eine Zufuhr von außen bedingt ist. So können die Manganrinden der beiden Tiefseepalagonite entweder als Lösungsrückstand oder als Anlagerung von Mangandioxydschichten erklärt werden. Die Ausscheidung von Mangandioxyden aus dem Meerwasser auf bakteriellem oder auf anorganischem Wege ist bekannt (siehe [12, S. 212]). Die Anreicherung von K₂O könnte dadurch erfolgt sein, daß unter den Bedingungen der Tiefsee diese Komponente bedeutend schwerer löslich ist als das Eisen. Nicht unvorstellbar ist jedoch auch, daß K⁺-Ionen neben Na⁺-, Cl⁻ und anderen Ionen in die Palagonitschicht diffundieren und — vielleicht bei erhöhten Temperaturen — chemisch gebunden werden. In beiden Fällen müßten jedoch die K⁺-Ionen viel stärker festgehalten werden als die Na⁺-Ionen.

In Fällen, wo sich das Volumen des Sideromelans bei der Umwandlung in Palagonit nicht wesentlich verändert hat, läßt sich durch Vergleich der Konzentrationen aller Komponenten in beiden Phasen leicht feststellen, ob bei den Komponenten Konzentrationsänderungen durch Herauslösen oder Materialzufuhr eingetreten sind. Bei dem Palagonit von Portella di Palagonia ist eine solche Entscheidung möglich. Aus den mikroskopischen Beobachtungen, z. B. daß die Fließtextur im Palagonit unverändert geblieben ist, kann man schließen, daß sich auch das Volumen nur sehr wenig geändert haben kann. Unter Benutzung der Dichten wurden für das Gesamteisen folgende Konzentrationen berechnet: im Sideromelan 0,218 g Fe/cm³ und im Palagonit 0,213 g Fe/cm³. Es ergibt sich also unter Berücksichtigung der möglichen Fehlerquellen, daß sich die Fe-Konzentration bei der Umwandlung praktisch nicht geändert hat.

Nimmt man an, daß beim atlantischen Tiefseepalagonit, dem sizilianischen analog, das Eisen praktisch konstant geblieben ist, so ergeben sich für beide Palagonite sehr ähnliche Lösungsverhältnisse. Bei der Umwandlung des Sideromelans in Palagonit sind bei beiden 48% gelöst worden. Bei beiden ist SiO₂ ziemlich gleich stark, beim atlantischen sind die Alkalien und Al₂O₃ weniger, die Erdalkalien und TiO₂ jedoch stärker gelöst.

III. Verwitterungsversuche am Sideromelan von Portella di Palagonia.

Im vorausgegangenen Abschnitt wurden die sich bei der Palagonitbildung ergebenden chemischen Veränderungen erörtert. Es wurde gezeigt, daß sich die einzelnen Komponenten in verschieden starkem

Maße gelöst haben. Es war daher wichtig zu erfahren, wie sich die Komponenten des Sideromelans unter verschiedenen Bedingungen verhalten. Hierzu wurden mit dem Sideromelan von Portella di Palagonia, dessen Analyse auf S. 486 angegeben ist, Verwitterungsversuche bei verschiedenen p_H -Werten ausgeführt, wie sie im Rostocker Mineralogisch-petrographischen Institut bereits an Kalifeldspat [8], Leucit [10] und Tremolit [11] vorgenommen worden sind.

Zur Herstellung des Ausgangsmaterials wurden größere Mengen Sideromelan, deren Gleichmäßigkeit man zuvor durch Bestimmung des Brechungsindex überprüft hatte, im Diamantmörser zerkleinert und dann in der Achatmühle gemahlen. Korngrößen mit $r < 1 \mu$ waren sehr schwer zu erhalten. 5 g Sideromelan 6 Tage gemahlen und noch 2 Tage mit Methanol geschüttelt ergaben nur $0,2 \text{ g} < 1 \mu$. Die Korngrößenfraktionen wurden durch Schlämmen in Methanol hergestellt.

Es wurden folgende Versuche durchgeführt: Die Fraktion $r = 3-10 \mu$ wurde bei den p_H -Werten 3, 9 und 11 zersetzt. Die Fraktion $r < 1 \mu$ wurde in einer kupfernen Dialysierapparatur (siehe Correns und v. Engelhardt [8, S. 3]) bei einem p_H -Wert von 5,8 verwittert. Als Einwaage wurde bei allen Versuchen 3,00 g genommen. Bei den Versuchen mit $3-10 \mu$ wurde die Einwaage auf ein Filter gebracht. Das Lösungsmittel ließ man mit einer solchen Geschwindigkeit zutropfen, daß das Material immer eben damit bedeckt war. Die Durchlaufgeschwindigkeit wurde konstant gehalten. Die Versuche bei p_H 3 und 11 liefen im Glassintertiegel. Durch einen Blindversuch wurde bei $p_H = 11$ die Korrektur für SiO_2 , Al_2O_3 und Alkalien bestimmt. Der Versuch bei $p_H = 9$ wurde in einem vollkommen paraffinierten Ultrafiltrationsapparat durchgeführt.

Nachdem eine bestimmte Menge Lösungsmittel auf das Material eingewirkt hatte, wurde der p_H -Wert gemessen und die Lösung bis zur Trockene eingedampft. Nachdem genügend Eindampfrückstand zusammen war, wurde analysiert. Bei der Bestimmung der Alkalien wurde auf die Trennung von Na_2O und K_2O verzichtet. Sie wurden als Sulfate bestimmt und mit dem Faktor 0,4500 auf Alkalioxyde umgerechnet. Als Molekulargewicht bei der Umrechnung in Millimol wurde 66,0 verwendet.

a) Zersetzung von Sideromelanpulver $r = 3-10 \mu$ mit 0,001 n H_2SO_4 , $p_H = 3$. Einwage: 3,00 g; Dauer 58 Tage.

Zu Anfang des Versuches stieg der p_H -Wert auf 6,8 und fiel zunächst schnell und dann langsamer auf 3. Je 125—130 mg Eindampfrückstand wurden analysiert. Die Analysen ergaben folgende Werte:

in mg

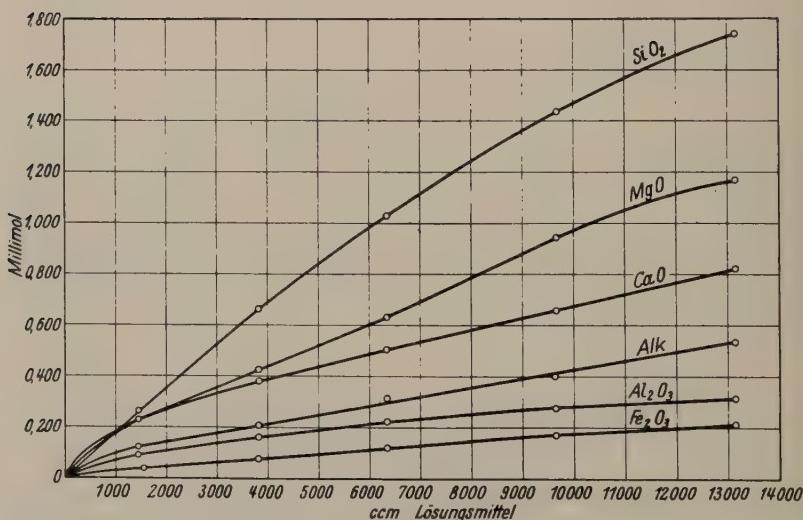
Analyse Nr.	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Alkali- oxyde	Anzahl der zur Lösung der Analysen- substanz ge- brauchten ccm
I	16,0	0,0	9,0	5,4	9,4	13,4	8,0	1440
II	24,0	Sp.	7,7	6,3	7,7	8,1	5,4	2350
III	22,0	0,1	6,1	7,8	8,4	7,0	7,2	2515
IV	23,6	0,2	6,2	7,8	12,8	8,6	5,9	3340
V	19,0	0,25	3,6	7,2	8,8	9,2	9,0	3500

in Millimol

						pH des verbrauchten Lösungsmittels		
I	0,266	—	0,088	0,034	0,233	0,239	0,121	6,8—4,0
II	0,400	—	0,076	0,040	0,191	0,144	0,082	4,0—3,6
III	0,366	0,001	0,060	0,049	0,208	0,125	0,109	3,5—3,1
IV	0,393	0,003	0,061	0,049	0,318	0,153	0,089	3,0
V	0,316	0,003	0,035	0,045	0,218	0,164	0,136	3,0

Insgesamt wurden in 13145 ccm gelöst:

	mg	Millimol	% des Gehalts in der Ausgangssubstanz
SiO_2 . . .	104,0	1,741	6,7
TiO_2 . . .	0,55	0,007	1,1
Al_2O_3 . . .	32,6	0,320	7,4
Fe_2O_3 . . .	34,5	0,217	10,3
MgO . . .	47,1	1,168	18,1
CaO . . .	46,3	0,825	14,8
$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	35,5	0,537	39,4

Abb. 1. Lösungsverlauf der einzelnen Oxyde bei pH 3; $r = 3-10 \mu$.

Den Lösungsverlauf der einzelnen Oxyde gibt Abb. 1. Insgesamt wurden 300,55 mg = 10,02 % des Ausgangsmaterials gelöst. Der alkalifreie Rest besteht nach Beendigung des Versuches aus:

	% des Gehaltes in der Ausgangssubstanz	Millimol	mg	in %
SiO ₂ . . .	32,7	8,477	509,1	56,6
TiO ₂ . . .	38,3	0,230	18,4	2,1
Al ₂ O ₃ . . .	32,0	1,384	141,1	15,7
Fe ₂ O ₃ . . .	29,1	0,613	97,8	10,9
MgO . . .	21,3	1,379	55,6	6,2
CaO . . .	24,6	1,370	76,8	8,5

Zusammen aus 898,8 mg = 33,3 % des zersetzen Sideromelans.

b) Zersetzung mit einer NH₃—NH₄Cl-Pufferlösung von einem pH-Wert = 9,0. Einwaage 3,00 g 3—10 μ; Dauer 35 Tage.

Der Versuch lief in einer vollkommen paraffinierten Apparatur, die CO₂-frei gehalten wurde. Eine Veränderung des pH-Wertes trat nicht ein. Bei der ersten Analyse wurden 41 mg, bei der zweiten 28 mg Eindampfrückstand verwendet. Die Ergebnisse waren:

Anal-	in mg						Anzahl der zur Alkali- oxyde Analysensubstanz gebrauchten ccm	
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO		
I	13,0	0,0	4,0	1,0	3,6	10,0	6,5	3465
II	10,0	0,0	3,4	1,0	2,0	5,0	3,3	2535
in Millimol								
I	0,217	—	0,039	0,006	0,089	0,178	0,099	
II	0,167	—	0,033	0,006	0,050	0,089	0,050	

Insgesamt wurden in 6000 ccm gelöst:

	mg	Millimol	% des Gehalts in der Ausgangs- substanz
SiO ₂ . . .	23,0	0,384	1,5
TiO ₂ . . .	0,0	—	0,0
Al ₂ O ₃ . . .	7,4	0,072	1,7
Fe ₂ O ₃ . . .	2,0	0,013	0,6
MgO . . .	5,6	0,139	2,1
CaO . . .	15,0	0,267	4,8
Na ₂ O + K ₂ O	9,8	0,149	10,9

Zusammen 62,8 mg = 2,1 % des Ausgangsmaterials.

Den Lösungsverlauf für die einzelnen Oxyde zeigt Abb. 2.

Der alkalifreie Rest besteht nach Beendigung des Versuches aus:

	% des Gehaltes in der Ausgangssubstanz	Millimol	mg	in %
$\text{SiO}_2 \dots$	9,4	2,438	146,4	54,4
$\text{TiO}_2 \dots$	10,9	0,065	5,2	1,9
$\text{Al}_2\text{O}_3 \dots$	9,2	0,398	40,6	15,1
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \dots$	10,3	0,217	34,6	12,9
$\text{MgO} \dots$	8,8	0,570	23,0	8,6
$\text{CaO} \dots$	6,1	0,339	19,0	7,1

Insgesamt macht der alkalifreie Rest 268,8 mg = 9,2% des zersetzen Sideromelans aus.

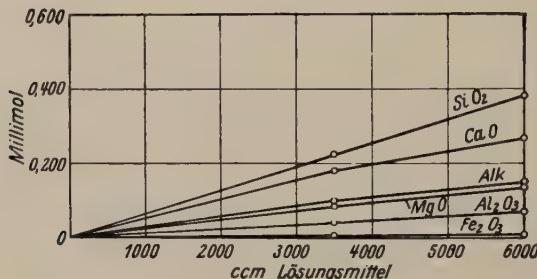


Abb. 2. Lösungsverlauf der einzelnen Oxyde bei $\text{pH } 9$; $r = 3-10 \mu$.

c) Zersetzung mit NH_3 -Lösung von $\text{pH} = 11,0$. Einwaage 3,0 g 3-10 μ , Dauer 45 Tage.

Der Versuch lief in einem Glassintertiegel. In einem Blindversuch wurde die Menge der aus dem Glas gelösten Komponenten bestimmt. In 3245 ccm NH_3 -Lösung von $\text{pH} = 11,0$ lösten sich 22,8 mg SiO_2 , 2,0 mg Al_2O_3 , Spuren von CaO und 6,7 mg Alkalioxyde. Bei der Zersetzung des Sideromelans trat eine Veränderung des pH -Wertes der NH_3 -Lösung nicht ein. Analysiert wurden jeweils 80—85 mg Eindampfrückstand. Die Ergebnisse sind:

Analyse Nr.	in mg							Angewandte Lösungsmittel- menge in ccm
	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Alkalioxyde	
I	25,8	0,0	10,7	1,0	1,4	9,6	2,7	2360
II	26,2	0,0	10,6	1,0	1,8	10,2	3,0	2390
III	28,0	0,0	8,3	1,0	2,2	10,6	3,3	2500
IV	28,0	0,0	8,2	1,0	2,5	11,0	3,7	2400

	in Millimol						
	I	II	III	IV			
	0,430	—	0,105	0,006	0,034	0,171	0,041
	0,436	—	0,104	0,006	0,045	0,182	0,045
	0,466	—	0,081	0,006	0,055	0,189	0,050
	0,466	—	0,080	0,006	0,062	0,196	0,056

Insgesamt wurden gelöst in 9650 ccm:

	mg	Millimol	% des Gehalts in der Ausgangssubstanz
SiO_2	108,0	1,798	6,9
TiO_2	0,0	—	0,0
Al_2O_3	37,8	0,370	8,6
Fe_2O_3	4,0	0,024	1,2
MgO	9,9	0,196	3,8
CaO	41,4	0,738	13,3
$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$.	12,7	0,192	14,1

Zusammen $213,8$ mg = $7,1\%$ des Ausgangsmaterials. Den Lösungsverlauf der einzelnen Oxyde gibt Abb. 3.

Nach Beendigung des Versuches besteht der alkalifreie Rest aus:

	% des Gehaltes in der Ausgangssubstanz	Millimol	mg	in %
SiO_2	7,2	1,867	112,1	51,9
TiO_2	14,1	0,085	6,8	3,1
Al_2O_3	5,5	0,238	24,3	11,2
Fe_2O_3	12,9	0,271	43,3	20,1
MgO	10,3	0,667	26,9	12,5
CaO	0,8	0,045	2,5	1,2

Insgesamt macht der alkalifreie Rest $215,9$ mg = $7,7\%$ des zersetzten Sideromelans aus.

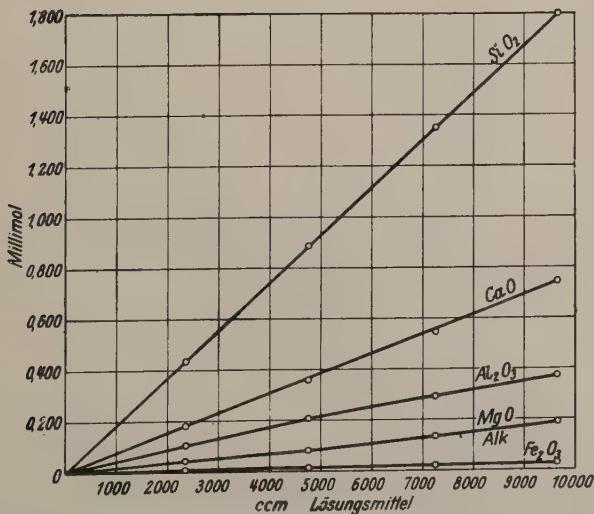


Abb. 3. Lösungsverlauf der einzelnen Oxyde bei $\text{pH } 11$; $r = 3-10 \mu$.

d) Zersetzung mit destilliertem H_2O (nicht CO_2 -frei); $pH = 5,8$.
Einwaage 3 g $r < 1 \mu$, Dauer 118 Tage.

Dieser Versuch wurde in dem von Correns und v. Engelhardt [8, Seite 3] benutzten Dialysierapparat durchgeführt. Die erste Analyse wurde nach 54 Tagen, die zweite nach weiteren 64 Tagen ausgeführt. Die Ergebnisse waren:

Analyse Nr.	in mg						
	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Alkali- oxyde
I	33,5	Sp.	3,0	2,0	26,8	43,0	37,6
II	40,0	Sp.	4,0	4,0	24,0	28,0	20,1
in Millimol							
I	0,558	—	0,029	0,013	0,665	0,767	0,570
II	0,666	—	0,039	0,025	0,595	0,499	0,305

Insgesamt wurden gelöst:

	mg	Millimol	% des Gehalts in der Ausgangs- substanz
SiO_2	73,5	1,224	4,7
TiO_2	Sp.	—	—
Al_2O_3	7,0	0,068	1,6
Fe_2O_3	6,0	0,038	1,8
MgO	50,8	1,260	19,5
CaO	71,0	1,266	22,8
$Na_2O + K_2O$	57,7	0,875	64,1

Zusammen 266,0 mg = 8,9% des Ausgangsmaterials. Den Lösungsverlauf für die einzelnen Oxyde gibt Abb. 4.

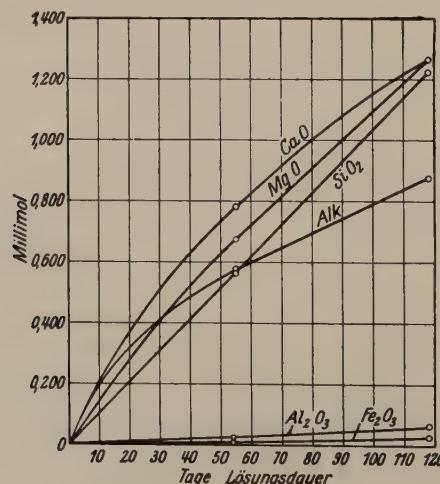


Abb. 4. Lösungsverlauf der einzelnen Oxyde bei pH 5,8; $3 < 1 \mu$.

Der alkalifreie Rest besteht nach Beendigung des Versuches aus:

% des Gehaltes in der Ausgangssubstanz	Millimol	mg	in %
SiO ₂ . . .	59,4	15,400	54,8
TiO ₂ . . .	64,1	0,386	30,8
Al ₂ O ₃ . . .	62,5	2,704	275,6
Fe ₂ O ₃ . . .	62,3	1,314	209,8
MgO . . .	44,6	2,887	116,4
CaO . . .	41,3	2,299	128,9

Insgesamt macht der alkalifreie Rest 1686,4 mg = 61,7 % des zersetzen Sideromelans aus.

e) Auswertung der Verwitterungsversuche.

1. Löslichkeit der Komponenten in Abhängigkeit vom pH-Wert des Lösungsmittels.

Aus der Durchführung der Versuche in Ultrafiltrations- bzw. Dialysierapparaten ergibt sich, daß die Komponenten des Sidero-

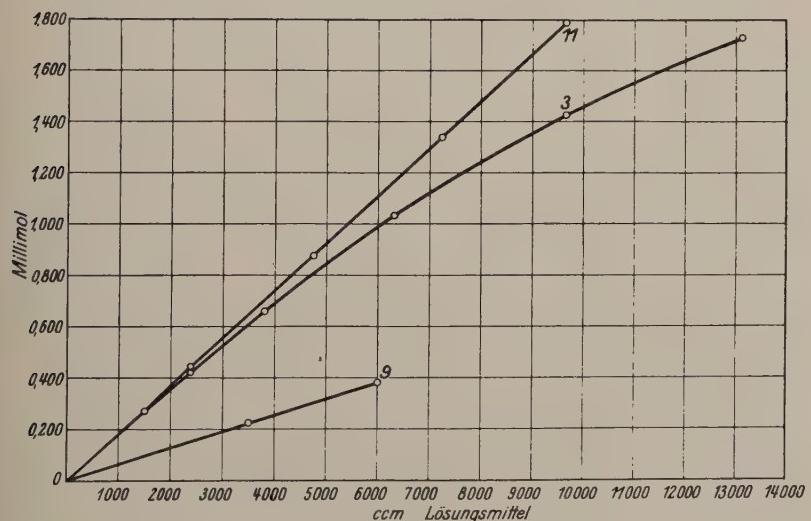


Abb. 5. Lösungsverlauf von SiO₂ bei pH 3, 9 und 11. 3,00 g Einwaage an Sideromelan 3—10 μ.

melans in Ionenform oder als niedrig molekulare Kolloide in Lösung gehen, was auch bei der Zersetzung von Feldspat, Leuzit und Tremolit nachgewiesen wurde.

Der Einfluß des pH-Wertes des Lösungsmittels auf die Menge der in Lösung gehenden Ionen läßt sich leicht veranschaulichen, indem man den Lösungsverlauf einer Komponente bei den verschiedenen

p_H -Werten zusammenstellt. Die Ergebnisse bei den p_H -Werten 3, 9 und 11 lassen sich so vergleichen, da bei diesen Versuchen Korngrößen ($r = 3-10 \mu$) und Einwaagen (= 3,00 g) gleich sind. Der Versuch bei $p_H = 5,8$ läßt sich jedoch nicht ohne weiteres hinzuziehen, da hier die Korngröße viel geringer ist ($r < 1 \mu$).

Nach den Messungen von Correns [12, S. 129] steigt die Löslichkeit von SiO_2 mit der Höhe des p_H -Wertes an. Aus dem Lösungsverlauf der SiO_2 -Komponente des Sideromelans (Abb. 5) ergibt sich auch demgemäß, daß SiO_2 bei $p_H = 11$ am stärksten gelöst wird. Durch die ammoniakalische Lösung wird die Kieselsäure unter Bildung von $\text{SiO}_3^{''}$ - und $\text{Si}_2\text{O}_5^{''}$ -Ionen gelöst. Fast ebenso stark wie bei $p_H = 11$ löst sich die Kieselsäure bei $p_H = 3$, viel weniger jedoch bei $p_H = 9$. Dieser scheinbare Gegensatz zu der oben erwähnten Abhängigkeit der SiO_2 -Löslichkeit vom p_H -Wert ist jedoch durch die verschiedenartigen Lösungsbedingungen im sauren und alkalischen Gebiet verursacht. Im sauren Gebiet werden Alkalien, MgO und Fe_2O_3 sehr viel stärker gelöst als im alkalischen. Wegen der hierdurch sich ergebenden Poren kann das Lösungsmittel das entstandene aufgelockerte Kieselsäuregerüst nicht nur von der Oberfläche, sondern auch von den Fehlstellen aus angreifen. Diese bei $p_H = 3$ stärkere Tiefenwirkung des Lösungsmittels gleicht die bei $p_H = 11$ an sich größere Löslichkeit des SiO_2 fast aus. Im sauren Gebiet dürfte die Kieselsäure in der Hauptsache als nur wenig dissozierte monomolekulare H_2SiO_3 in Lösung gehen, die bei $p_H = 3$ ziemlich beständig ist und sich nur allmählich zu höher molekularen Kieselsäuren kondensiert. Die bei $p_H = 9$ gelösten SiO_2 -Mengen erscheinen im Vergleich zu $p_H = 11$ sehr niedrig, denn die Löslichkeiten von SiO_2 bei $p_H = 9$ und 11 verhalten sich nach Correns [12, S. 129] ungefähr wie 5:6, die hier gelösten Mengen jedoch ungefähr wie 1:3. Anscheinend ist in der schwach ammoniakalischen $\text{NH}_3-\text{NH}_4\text{Cl}$ -Pufferlösung die Löslichkeit für SiO_2 sehr stark herabgesetzt.

Die Al_2O_3 -Komponente (Abb. 6) löst sich bei $p = 3$ als Al^{+++} -Ion. Im Grenzbereich der Fällung des Aluminiums als $\text{Al}(\text{OH})_3$ ($p_H = 4,1-6,5$) erweist es sich als ziemlich schwer löslich (Versuch bei $p_H = 5,8$; $r < 1 \mu$). Im alkalischen Gebiet löst sich Al_2O_3 als $\text{AlO}_3^{''-}$ -Ion. Bei $p_H = 9$ ist seine Löslichkeit gegenüber dem neutralen Gebiet merklich erhöht und ist bei $p = 11$ schon etwas größer als bei $p_H = 3$.

Die MgO -Komponente (Abb. 7) ist bei $p_H = 3$ sehr stark löslich. Im Fällungsbereich des $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ($p_H = 10,5-11,0$) ergibt sich eine sehr geringe Menge an gelöstem MgO . Die geringe Löslichkeit bei $p_H = 9$ ist z. T. auch durch die Schwerlöslichkeit des SiO_2 bedingt.

Der Lösungsverlauf des CaO (Abb. 8) ist sehr stark von der Löslichkeit des SiO_2 abhängig. Die Löslichkeit des CaO nimmt in der Reihenfolge $p_H = 11, 3, 9$ ab, ähnlich wie die von SiO_2 .

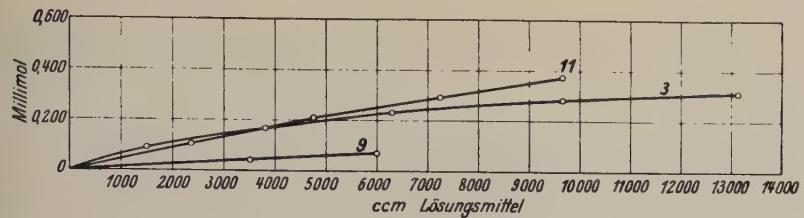


Abb. 6. Lösungsverlauf des Al_2O_3 bei den pH -Werten 3, 9 und 11. Einwaage 3,00 Sideromelan; $r = 3-10 \mu$.

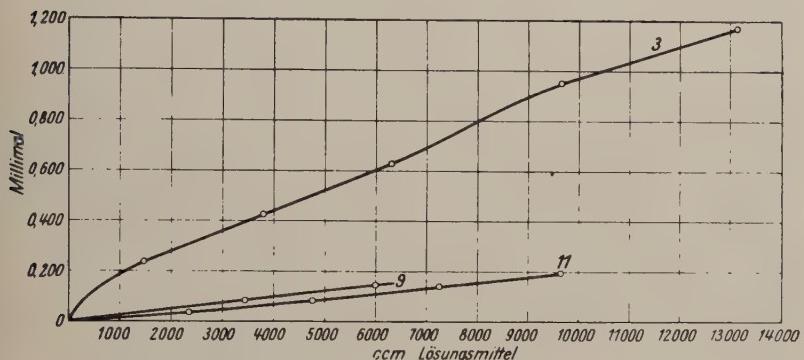


Abb. 7. Lösungsverlauf von MgO bei pH 3, 9 und 11. 3,00 g Einwaage Sideromelan; $r = 3-10 \mu$.

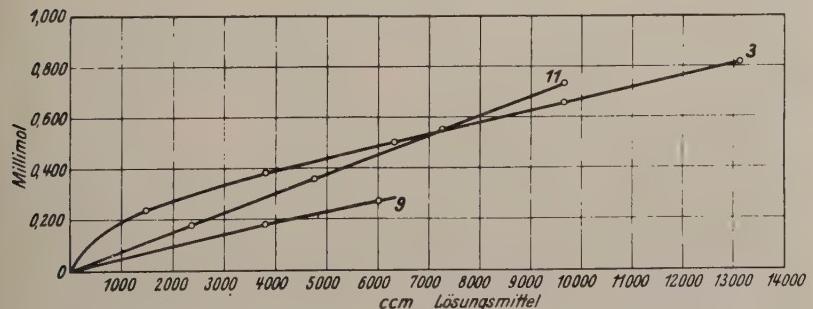


Abb. 8. Lösungsverlauf von CaO bei pH 3, 9 und 11. 3,00 g Einwaage an Sideromelan; $3-10 \mu$.

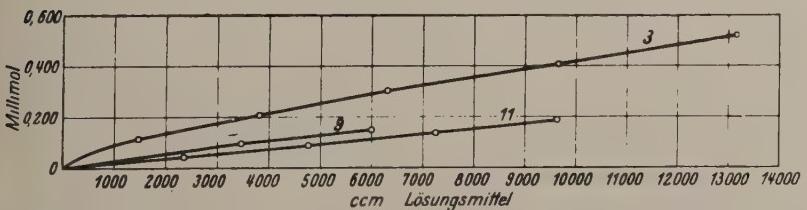


Abb. 9. Lösungsverlauf der Alkalioxyde bei den pH -Werten 3, 9 und 11. Einwaage 3,00 g Sideromelan. $r = 3-10 \mu$.

Die gelöste Menge der Alkalien (Abb. 9) ist stark von der H⁺-Ionenkonzentration abhängig. Sie nimmt in der Reihenfolge p_H 3, 9, 11 ab.

In dem ganzen untersuchten p_H-Bereich erwies sich TiO₂ als die schwerst löslichste Komponente. Im neutralen und alkalischen Gebiet bis p_H = 11 ist TiO₂ kaum merklich löslich. Im sauren Gebiet erhöht sich seine Löslichkeit unter Bildung von Ti⁺⁺⁺- bzw. TiO⁺⁺-Ionen. Bei p_H = 3 wurden 1,1% des TiO₂-Gehaltes gelöst.

Die Eisenkomponente ist bei den Versuchen bei p_H = 5,8—11 nur sehr wenig, bei p_H = 3 jedoch gut löslich. Das Eisen ist im Sideromelan in zwei- und dreiwertiger Form vorhanden. Entsprechend wird es als Fe⁺⁺- und Fe⁺⁺⁺-Ion in Lösung gehen. Das Fe⁺⁺⁺-Ion wird leicht hydrolysiert und gibt je nach der H⁺-Ionenkonzentration lösliches FeOH⁺⁺-Ion bis zu schwer löslichem Fe(OH)₃. Der Fällungsbereich des Fe⁺⁺⁺-Ions als Fe(OH)₃ geht von p_H = 3—7. Bei p_H = 3 tritt zunächst eine Trübung durch Kolloidbildung ein, die eigentliche Fällung erfolgt bei p_H = 6,6. Das Löslichkeitsprodukt des Fe(OH)₃ ist als

$$[\text{Fe}^{+++}] \cdot [\text{OH}']^3 = 10^{-38,6}$$

bestimmt worden. Das Fe⁺⁺-Ion fällt als Fe(OH)₂ im Bereich von p_H = 5,5—8,5. Sein Löslichkeitsprodukt beträgt

$$[\text{Fe}^{++}] \cdot [\text{OH}']^2 \sim 10^{-14}.$$

Die Oxydation des zweiwertigen Eisens zu dreiwertigem geht je nach dem p_H-Gebiet nach folgenden Gleichungen vor sich:

1. $4\text{Fe}^{++} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe}^{+++} + 4\text{OH}'$.
2. $4\text{Fe}^{++} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{FeOH}^{++}$.
3. $4\text{Fe}^{++} + \text{O}_2 + 10\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe(OH)}_3 + 8\text{H}'$.

Die Gleichung 1 gilt im stark sauren Gebiet etwa bis p_H = 2. Der Gleichung entsprechend muß eine Erhöhung der Säurekonzentration eine Verschiebung des Gleichgewichtes nach rechts bewirken. Die Oxydation verläuft jedoch sehr langsam, da das Fe⁺⁺-Ion in diesem Gebiet sehr beständig ist. Die Gleichung 2 gilt im schwach sauren Gebiet. Hier hat die Säurekonzentration keinen Einfluß auf das Oxydationsgleichgewicht. Im neutralen bis schwach alkalischen Gebiet gilt Gleichung 3. Eine Erhöhung der Alkalität wirkt sehr stark auf das Gleichgewicht, da hierdurch Fe(OH)₃ ausfällt und dem Gleichgewicht entzogen wird. Im neutralen bis schwach alkalischen Gebiet geht daher die Oxydation sehr rasch und vollständig vor sich.

Die Versuchsergebnisse bestätigen diese Überlegungen weitgehend. Im sauren Gebiet ist die Löslichkeit von Fe⁺⁺⁺ noch sehr groß. Bei den Versuchen bei p_H = 5, 8, 9 und 11 ist die Löslichkeit größer als sie nach dem Löslichkeitsprodukt des Fe(OH)₃ sein dürfte. An-

scheinend ist hier die Oxydation des Fe⁺⁺-Ions zu dem schwer löslichen Fe(OH)₃ nicht vollständig gewesen bzw. durch die Bildung von Fe(NH₃)₆³⁺-Komplexen verhindert worden.

Über die Löslichkeit des Mangans läßt sich folgendes aussagen. Das Mangan bildet zwei-, drei- und vierwertige Kationen, jedoch ist die dreiwertige Stufe sehr wenig beständig. Das Löslichkeitsprodukt des Mn(OH)₂ ist etwas größer als das des Fe(OH)₂:

$$[\text{Mn}^{++}] \cdot [\text{OH}']^2 \sim 1 \cdot 10^{-12}.$$

Sein Fällungsbereich liegt höher als der des Fe(OH)₂, nämlich bei $\text{p}_\text{H} = 8,4 - 10$. Die Gleichung für die Oxydation des Mn⁺⁺-Ions zu MnO₂ im schwach sauren bis alkalischen Gebiet lautet:



Sie entspricht der Gleichung 3 bei der Oxydation des Eisens. Das Redox-Normalpotential beträgt für Mn⁺⁺/MnO₂ 1,35, für Fe⁺⁺/Fe⁺⁺⁺ jedoch nur 0,77. In einer neutralen Lösung, die gleichzeitig Fe⁺⁺- und Mn⁺⁺-Ionen enthält, wird also zuerst die Hauptmenge des Eisens oxydiert werden und ausfallen. Das Mangan reichert sich an und fällt erst später aus. Dieses verschiedenartige Verhalten von Fe⁺⁺ und Mn⁺⁺ ist z. B. bei Grubenwässern und an Lagerstätten von Sumpf- und Seerzenen beobachtet worden. Für die submarine Verwitterung von Sideromelan und anderem vulkanischem Material ergibt sich daher Folgendes. Im schwach alkalischen Meerwasser ($\text{p}_\text{H} = 7,6 - 8,2$) löst sich das Eisen nur wenig, da das p_H im Fällungsbereich des Fe(OH)₂ liegt und die in Lösung gegangenen Fe⁺⁺-Ionen sehr schnell durch den Sauerstoff des Meerwassers zum schwerlöslichen Fe(OH)₃ oxydiert werden. Das Mn⁺⁺-Ion löst sich viel stärker, da das p_H noch unterhalb des Fällungsbereiches liegt. Die Oxydation zu schwer löslichem MnO₂ dürfte erst allmählich durch den katalytischen Einfluß der im Meerwasser gelösten Alkalien und Erdalkalien unter Manganitbildung erfolgen. Zusammen mit beigemengtem Fe(OH)₃ kann sich dann das MnO₂ niederschlagen und so zur Bildung der Manganrinden beitragen.

Eine gewisse Übersicht über die relative Löslichkeit gewinnt man dadurch, indem man die Zusammensetzung des gelösten Anteils mit der des Sideromelans vergleicht. Lösen sich alle Komponenten gleichmäßig, so ist die Zusammensetzung des Gelösten nicht von der des Ausgangsmaterials verschieden. Je stärker sich eine Komponente z. B., SiO₂, in der Löslichkeit von den übrigen unterscheidet, desto größer ist der Unterschied zwischen dem %-Gehalt des SiO₂ im Sideromelan und im Gelösten. Das Verhältnis der beiden Konzentrationen zueinander ist also ein Maß für die Unterschiede in der Löslichkeit der Komponenten. In Abb. 10 ist das prozentuale Verhältnis des Gehaltes der Komponenten im gelösten Anteil zu dem im Sideromelan in Ab-

hängigkeit vom p_H -Wert dargestellt. Die Zusammensetzungen des Gelösten und die entsprechenden Verhältniszahlen sind in folgender Tabelle aufgeführt:

	Sideromelan	$p_H = 3$ $r = 3-10 \mu$ 13145 ccm Lösung		$p_H = 5,8$ $r < 1 \mu$ 118 Tage		$p_H = 9$ $r = 3-10 \mu$ 6000 ccm Lösung		$p_H = 11$ $r = 3-10 \mu$ 9650 ccm Lösung	
		I	II	III	IV	V	VI	VIII	IX
	%-Gehalt im Ge-lösten	%-Gehalt im Ge-lösten II:I in %	%-Gehalt im Ge-lösten IV:I in %			%-Gehalt im Ge-lösten VI:I in %	%-Gehalt im Ge-lösten VIII:I in %		
SiO_2 . .	51,1	34,6	67,7	27,6	54,0	36,6	71,6	50,5	98,8
TiO_2 . .	1,6	0,2	12,5	—	—	—	—	—	—
Al_2O_3 . .	14,5	10,8	74,5	2,6	17,9	11,8	81,4	17,7	122,1
Fe_2O_3 . .	11,0	11,5	104,5	2,3	20,9	3,2	29,1	1,9	17,3
MgO . .	8,6	15,7	182,5	19,1	222,0	8,9	107,0	4,6	53,5
CaO . .	10,2	15,4	151,0	26,7	261,8	23,9	234,2	19,4	190,2
Alkalien . .	3,0	11,8	393,3	21,7	723,3	15,6	520,0	5,9	196,7
	100,0	100,0		100,0		100,0		100,0	

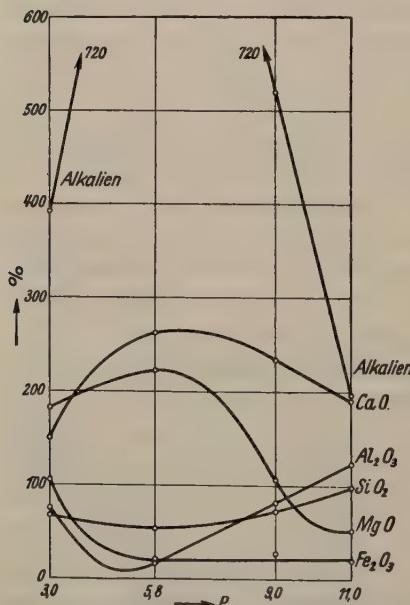


Abb. 10. Prozentuale Verhältnisse des Gehaltes der Komponenten im gelösten Anteil zu dem im Sideromelan in Abhängigkeit vom p_H .

An der Abb. 10 fällt besonders die Kurve für die Alkalien auf. In dem untersuchten Bereich von p_H 3—11 sind diese relativ am stärksten löslich, vor allem im schwach sauren bis schwach alkalischen Gebiet ($p_H = 3-9$). Im neutralen Gebiet haben auch die Kurven für CaO und MgO ein ausgesprochenes Maximum. Die MgO -Kurve fällt im alkalischen Gebiet sehr stark ab. Auch bei Fe_2O_3 , Al_2O_3 und SiO_2 sind die Gebiete hoher oder niedriger Löslichkeit gut zu erkennen. Der Fällungsbereich des $\text{Al}(\text{OH})_3$ macht sich sehr stark bemerkbar. Die Kurve für SiO_2 steigt im alkalischen, die für Fe_2O_3 im sauren Gebiet stark an. Aus Abb. 10 ergibt sich weiter, daß sich die Kurven im stark

sauen wie auch im stark alkalischen Gebiet angleichen, soweit nicht eine ausgesprochene Schwerlöslichkeit vorliegt.

Im stark sauren Gebiet werden sich alle Kationenbildner (Na_2O , K_2O , CaO , MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 und TiO_2) gleichmäßig stark weglösen, so daß eine SiO_2 -Restschicht zurückbleibt. Für K_2O und Al_2O_3 ist dies bei Leuzit [10] und Feldspat [8], für CaO und MgO am Tremolit [11] und für Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , MgO und K_2O bei Biotit [9] nachgewiesen worden. Die Dicke der hierbei gebildeten SiO_2 -Restschicht ist anscheinend von der Struktur des Minerals abhängig. Bei Leuzit und Biotit bilden sich Pseudomorphosen aus SiO_2 , beim Kalifeldspat und Tremolit ist die SiO_2 -Restschicht optisch nicht nachzuweisen.

Im stark alkalischen Gebiet wird sich mit Ausnahme der schwerlöslichen Komponenten alles sehr gleichmäßig weglösen, was sich auch aus Versuchen mit technischen Gläsern ergeben hat [13].

Eine Darstellung der bei den p_H -Werten 3, 9 und 11 insgesamt gelösten Mengen in Millimol gibt Abb. 11. Es zeigt sich, daß die Lösung sehr gleichmäßig vor sich geht, vor allem im alkalischen Gebiet. Bei p_H 3 wird bei Beginn des Versuches sehr viel gelöst, dann aber verläuft die Kurve fast so linear weiter wie die von p_H 11. Insgesamt wird in dem untersuchten Bereich bei p_H 3 etwas mehr gelöst als bei p_H 11:

$\text{p}_\text{H} = 3$		$\text{p}_\text{H} = 9$		$\text{p}_\text{H} = 11$	
ccm	Millimol	ccm	Millimol	ccm	Millimol
1440	0,981	3465	0,628	2360	0,787
3790	1,914	6000	1,023	4750	1,605
6305	2,832			7250	2,452
9645	3,898			9650	3,318
13145	4,815				

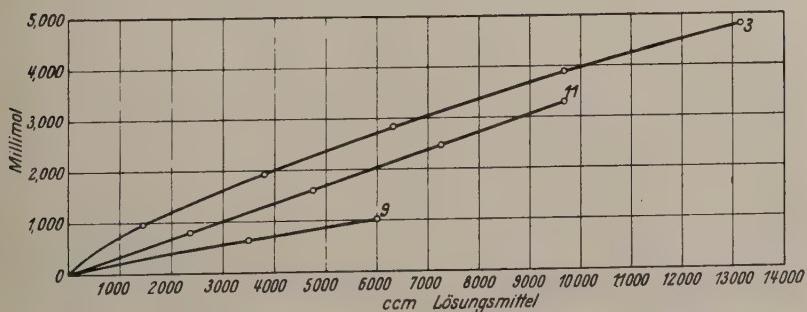


Abb. 11. Insgesamt gelöste Menge in Millimol, bei p_H 3, 9 und 11.

2. Berechnung der Dicke der Restschichten und ihre Zusammensetzungen.

Wie im vorigen Abschnitt eingehend ausgeführt wurde, geht aus den Zersetzungsversuchen hervor, daß die Löslichkeit der einzelnen Komponenten des Sideromelans sehr verschieden ist. Am stärksten werden die Alkalien gelöst, während TiO_2 im untersuchten Bereich ($p_{\text{H}} = 3-11$) am schwersten löslich ist. Wenn man nun annimmt, daß die Alkalien, die jeweils der Oberfläche des Kernes am nächsten sind, völlig gleichmäßig herausgelöst werden, so ergibt sich eine alkali-freie Restschicht (siehe Correns und v. Engelhardt [8, S. 14]).

Die Restschichtdicken können nach Correns und v. Engelhardt [8, S. 16] unter Benutzung einer hier allerdings hypothetischen Molekularformel oder auf einem etwas vereinfachten Wege nach folgender Methode berechnet werden:

Ein Sideromelanteilchen von $r = 3-10 \mu$ hat einen mittleren Radius $r_m = 6,5 \mu$. Nimmt man als äußere Form des Teilchens einen Würfel an, so hat dieser eine Kantenlänge von 13μ und ein Volumen von $2197 \mu^3$. Das Volumen der alkalifreien Restschicht für ein Teilchen ergibt sich aus dem Produkt des Teilchenvolumens mit dem gelösten Anteil ($x = x_{\text{alk}}$) der Alkalien, wenn von TiO_2 nichts oder nur Spuren gelöst worden sind. Sind von dieser schwer löslichen Komponente jedoch meßbare Mengen gelöst, so ist der gelöste Anteil TiO_2 von dem der Alkalien abzuziehen: $x = x_{\text{alk}} - x_{\text{TiO}_2}$. Zieht man das Volumen der Restschicht von dem Ausgangsvolumen ab, so erhält man das unverändert gebliebene Volumen. Aus der Kantenlänge des unveränderten Sideromelanteilchens erhält man leicht die Dicke d der Restschicht. Wenn man die ganze Rechenoperation zusammenfaßt, so erhält man für die Restschichtdicke folgende Gleichung:

$$d = r_m - \frac{\sqrt[3]{2r_m^3 - 2x \cdot r_m^3}}{2}.$$

In Abb. 12 und in folgender Tabelle sind die Ergebnisse dargestellt:

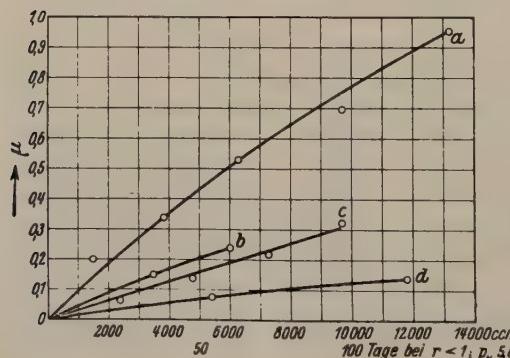


Abb. 12. Änderung der Restschichtdicken während des Verlaufes der Versuche:

- a) $\text{pH } 3, r = 3-10 \mu$;
- b) $\text{pH } 9, r = 3-10 \mu$;
- c) $\text{pH } 11, r = 3-10 \mu$;
- d) $\text{pH } 5,8, r < 1 \mu$.

pH	Korngröße μ	r_m μ	x_{alk} %	x_{TiO_2} %	x %	Lösungsverbrauch ccm	errechnete Restschichtdicke μ
3	3—10	6,5	8,88	—	8,88	1440	0,20
			14,89	—	14,89	3790	0,34
			22,89	0,21	22,68	6305	0,54
			29,43	0,63	28,80	9645	0,70
			39,44	1,14	38,30	13145	0,96
9	3—10	6,5	7,11 10,89	— —	7,11 10,89	3465 6000	0,15 0,24
11	3—10	6,5	3,00	—	3,00	2360	0,07
			6,33	—	6,33	4750	0,14
			10,00	—	10,00	7250	0,22
			14,10	—	14,10	9650	0,32
5,8	< 1	0,5	41,70 64,10	— —	41,70 64,10	(54 Tage) (118 Tage)	0,08 0,14

Da TiO_2 sehr schwer löslich ist und andererseits die Alkalien im Sideromelanglas sehr leicht beweglich und herauslösbar sind, so ergeben sich im Vergleich zu den bisher untersuchten Mineralien Feldspat, Leuzit und Tremolit sehr hohe Restschichtdicken. Auch flachen die Kurven nur sehr wenig ab. Die entstandene Restschicht setzt dem weiteren Herauslösen der Alkalien anscheinend nur wenig Widerstand entgegen. Besonders im alkalischen Gebiet, wo die Kieselsäure eine hohe Löslichkeit besitzt, muß das Gefüge der Restschicht sehr locker sein, denn die Lösungskurven der Komponenten verlaufen hier nahezu linear.

Entsprechend der Löslichkeit der Komponenten muß sich auch die Zusammensetzung der Restschichten mit dem pH ändern. Wie zu

	Ausgangsmaterial: Sideromelan wasserfrei und vereinfacht	Sideromelan-Restschichten bei				
		$pH = 3;$ 3—10 μ nach 13145 ccm	$pH = 5,8;$ < 1 μ nach 118 Tagen	$pH = 9;$ 3—10 μ nach 6000 ccm	$pH = 11$ 3—10 μ nach 9650 ccm	Palagonit wasserfrei und vereinfacht
SiO_2	51,9	56,6	54,8	54,4	51,9	46,1
TiO_2	1,6	2,1	1,8	1,9	3,1	3,2
Al_2O_3	14,7	15,7	16,4	15,1	11,2	11,5
Fe_2O_3	11,2	10,9	12,4	12,9	20,1	21,2
MgO	8,7	6,2	6,9	8,6	12,5	7,0
CaO	10,4	8,5	7,7	7,1	1,2	9,8
Alkali-oxyde	3,0	—	—	—	—	1,4

erwarten ist, nimmt der SiO_2 - und CaO -Gehalt der Restschichten mit steigendem p_{H} -Wert ab, der MgO - und Fe_2O_3 -Gehalt jedoch zu. Der Al_2O_3 -Wert ist bei $p_{\text{H}} = 5,8$ am höchsten, bei $p_{\text{H}} = 11$ am niedrigsten. TiO_2 ist bei $p_{\text{H}} = 11$ am stärksten angereichert.

Die Tabelle S. 507 unten gibt die Zusammensetzung der Restschichtdicken nach Abbruch der Versuche zum Vergleich mit dem Ausgangsmaterial und der Palagonitsubstanz.

Die Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung des Sideromelans wirken sich auf die Lichtbrechung nur wenig aus. Die Lichtbrechung des Endproduktes der Zersetzung war bei $p_{\text{H}} = 3$ um 0,001 gesunken, bei $p_{\text{H}} = 11$ um denselben Betrag erhöht. Die Oberfläche des mit NH_3 -Lösung ($p_{\text{H}} = 11$) behandelten Sideromelanpulvers war durch abgeschiedenes Eisenhydroxyd bräunlich gefärbt. Durch diese Bildung von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und wohl auch von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ wird der Wassergehalt des lufttrockenen zersetzen Sideromelans um 1,55 % gegenüber dem Ausgangsmaterial erhöht. Bezieht man die Wasseraufnahme auf die Restschicht, so ergibt sich für diese ein Gehalt von 11 % H_2O . Bei dem lufttrockenen Endprodukt der Verwitterung bei $p_{\text{H}} = 3$ wurde eine viel geringere Wasseraufnahme festgestellt. Der Wassergehalt des Sideromelans hatte sich hier nur um 0,28 % erhöht.

f) Zersetzungsversuche an anderen Gläsern unter besonderer Berücksichtigung ihres Verhaltens bei höheren Temperaturen.

Wegen der hohen Bedeutung der Angreifbarkeit durch wässrige Lösungen sind an technischen Gläsern eine große Anzahl von Zersetzungsversuchen ausgeführt worden [14]. Für den chemischen Angriff auf Glas gibt Geffken [13] folgende zwei Grundgesetze: Die erste Art der Zersetzung tritt besonders in neutralen bis sauren Lösungen ein. Sie besteht im wesentlichen in einem Austrausch der im Glas vorhandenen Alkalien durch die H^+ -Ionen des Lösungsmittels. Es bildet sich hierdurch eine Kieselsäureschicht, die den weiteren Angriff hemmt. Die zweite Zersetzungart geht in stark alkalischer Lösung vor sich. Hierbei werden die Alkalien und Kieselsäure völlig gleichmäßig weggelöst. Die Angriffsgeschwindigkeit verläuft linear, da sich keine den Angriff hemmende Hüllschicht ausbildet.

Diese beiden Grundgesetze wurden auch bei den Zersetzungsversuchen am Sideromelanglas bestätigt gefunden. Bei $p_{\text{H}} 3$ und 5,8 und auch noch bei $p_{\text{H}} 9$ werden Alkalien und Erdalkalien im Vergleich zu den übrigen Komponenten sehr stark gelöst, während bei $p_{\text{H}} 11$ die Unterschiede nicht mehr so stark sind. Im sauren und neutralen Gebiet nimmt die Lösungsgeschwindigkeit wegen der Ausbildung der Hüllschichten ab, bis sie einen annähernd konstanten Wert erreicht;

im alkalischen Gebiet (p_H 11) verlaufen die Lösungskurven fast linear, trotz der Restschicht, die hier im Vergleich zum sauren Gebiet allerdings geringer ist.

Der Mechanismus der Einwirkung von Wasser auf Glas nimmt nach v. Bichowsky [14, S. 400], Keppeler und Böhmert [14, S. 424] und Friedrichs [14, S. 649] etwa folgenden Verlauf. Das Wasser wird zunächst z. T. im Glas gelöst. Diese Löslichkeit ist vor allem durch die Hydratation der Alkalien bedingt und wirkt sich in einer Quellung des Glases aus. Das gelöste Wasser hydrolysiert das Glas, und durch das in Lösung gegangene Alkali wird ein Teil der Kieselsäure gelöst. Dieser Reaktionsverlauf gilt für die Einwirkung von Wasserdampf wie auch von kaltem, heißem oder überhitztem Wasser. Bei niedriger Temperatur ist die Quellung des Glases von den übrigen Reaktionsphasen überdeckt. Sie macht sich erst bei höherer Temperatur (von 150 bis 180° an) stärker bemerkbar. Von alkalireichen Gläsern können jedoch auch bei niedriger Temperatur erhebliche Mengen Wasser aufgenommen werden. Bei kalireichen Tafelgläsern, die längere Zeit dem Wasserdampf der Atmosphäre ausgesetzt waren, wurden bis zu 12% H₂O-Gehalt festgestellt, ohne daß irgendwelche Veränderungen der Glasoberfläche festzustellen waren [14, S. 375]. Durch den mineralisierenden Einfluß des im Glase gelösten Wassers tritt bei Temperaturen von etwa 300° an sehr schnell Entglasung ein. An natürlichem Obsidian und ähnlich zusammengesetzten künstlichen Gläsern ist z. B. von Hauser und Reynolds [15] in saurer, neutraler und alkalischer Lösung bei 300° die Bildung von Montmorillonit beobachtet worden.

Auch über die Quellung und Zersetzung von Basaltgläsern bei höherer Temperatur sind einige Versuche gemacht worden. Schott und Linck [16] behandeln künstliche Gläser von granitischer, dioritischer, gabbroider und peridotitischer Zusammensetzung und einer Korngroße von $r = 30-50 \mu$ (6400—10000 Maschen/cm²) bei 243° und 35 Atm. mit Wasser. Der Wassergehalt der Gläser nimmt zunächst mit der Einwirkungsdauer zu, nach etwa 10 Tagen bleibt er jedoch konstant. Er steigt mit der Basizität der Gläser an, bei dem kieselsäurereichsten Glas erreicht er 6,5%, bei dem von mediärem Charakter 12,0% und bei den beiden basischen 17%. Der letzte Beitrag entspricht fast dem Wassergehalt des Palagonits.

Bei der Einwirkung von Wasser auf feingepulverte natürliche Basaltgläser findet Lemberg [17], daß diese in 6—8 Monaten (davon 10 Stunden täglich bei 100°) 2,4—4,4% H₂O aufnehmen. Bei der Behandlung mit 10—15%iger Alkalikarbonatlösung beträgt der Wassergehalt des Reaktionsproduktes nach 2—4 Monaten (davon wieder 10 Stunden täglich bei 100°) bis zu 24%. Durch die Einwirkung von K₂CO₃-Lösung erhöht sich der K₂O-Gehalt des Glases um 6—7%,

wobei das Na_2O weitgehend verdrängt wird, während bei der Behandlung mit Na_2CO_3 -Lösung der Na_2O -Gehalt nur um höchstens 1,8% zunimmt. Die Tatsache, daß bei der Umwandlung der basaltischen Gläser im alkalischen Gebiet K_2O viel stärker aufgenommen wird als Na_2O , kann vielleicht zur Erklärung des verhältnismäßig hohen K_2O -Gehaltes der submarin gebildeten Palagonite beitragen.

IV. Erörterung der Ergebnisse der Palagonitanalysen und der Verwitterungsversuche am Sideromelan hinsichtlich der Bildungsbedingungen der Palagonitsubstanz.

Wie bei der Beschreibung der Palagonittuffe eingehend ausgeführt worden ist, besteht die Umwandlung des Sideromelans in Palagonit in einem Abtransport von Substanz, der mit einer starken Wasser- aufnahme verbunden ist. Aus dem Verhältnis der gelösten Mengen der Sideromelankomponenten zueinander lassen sich unter Verwertung der Ergebnisse der Verwitterungsversuche einige Schlüsse auf die Lösungsbedingungen ziehen. Bei dem Palagonittuff von Portella di Palagonia konnte gezeigt werden, daß sich bei der Palagonitbildung die Fe_2O_3 - und TiO_2 -Komponente des Sideromelans am wenigsten gelöst hat. Dies ist nach den Lösungsversuchen im neutralen und alkalischen Gebiet der Fall. Da nun aber Al_2O_3 im Vergleich zum Fe_2O_3 sehr stark gelöst worden ist, so scheidet das neutrale Gebiet als Bildungsbereich aus, denn dort sind die Löslichkeiten von Fe_2O_3 und Al_2O_3 ziemlich gleich. Aus dem Vergleich der Palagonitanalysen mit der bei p_{H} 11 gebildeten Restschicht ergibt sich, daß die Palagonitierung auch in diesem Gebiet nicht stattgefunden haben kann. Bei p_{H} 11 reichert sich MgO sehr stark an, während CaO weitgehend gelöst wird, beim Palagonit dagegen ist MgO viel stärker als CaO gelöst worden. Aus diesen Gründen muß man für den Palagonit von Portella di Palagonia annehmen, daß dieser im schwach alkalischen Gebiet gebildet worden ist. Dies würde mit der submarinen Entstehung übereinstimmen, denn das p_{H} des Meerwassers beträgt etwa 7,6–8,2. Für subglaziale Palagonite, die im neutralen Gebiet gebildet worden sind, müßte demgemäß ein höherer Al_2O_3 -Gehalt festzustellen sein. Jedoch steht hierfür bisher noch kein verwendbares Analysenmaterial zur Verfügung.

Außer dem p_{H} -Wert des Lösungsmittels hat auch die Temperatur einen großen Einfluß auf die Art und Geschwindigkeit der Zersetzung. Es ist schon erwähnt worden, daß bei der Zersetzung von Gläsern bei Temperaturen über 100° die Quellungsphase der Lösungsreaktion in den Vordergrund tritt. Correns [4, 5], Peacock [2] und andere

nehmen an, daß eine solche Quellung bei der Bildung der Palagonit-substanz mitgewirkt und deren hohen Wassergehalt hervorgerufen hat.

Aus den Versuchen von Schott und Linck [16] geht hervor, daß die Quellung von Basaltgläsern im Vergleich zu technischen Gläsern verhältnismäßig langsam vor sich geht. Basaltgläser von $r = 30-50 \mu$ haben bei 243° nach 10 Tagen etwa 17% H_2O aufgenommen. Die Palagonitränder der Sideromelanlapilli haben eine Dicke von 1 mm und mehr. Für eine 1 mm dicke Schicht muß man eine entsprechend längere Quellungsdauer annehmen, sie mag unter denselben Bedingungen etwa 120—150 Tage betragen. Es mag zum Vergleich angeführt werden, daß zentimetergroße Stücke von Wasser-glasschmelzen durch überhitzten Wasserdampf schon in 3—5 Stunden vollständig aufgelöst werden. Die geringe Quellungsgeschwindigkeit des Basaltglases ist vor allem durch den niedrigen Gehalt an Alkalien bedingt. Es ist jedoch nach den schon erwähnten Versuchen von Lemberg [17] anzunehmen, daß sie durch die schwach alkalische Reaktion des Meerwassers etwas erhöht wird.

Es ergibt sich nun die Frage, ob sich Temperaturen von 100° und mehr bei submarinen und subglazialen Eruptionen für so große Zeiträume einstellen können, wie sie zur Umwandlung des Sideromelanglases notwendig sind. Die Palagonitsubstanz führenden Schichten sind entweder aus Aschentuffen entstanden oder aus Ablagerungen, die auch gröberes Material führen, z. B. Brekzien. Aschenteilchen, die, unmittelbar nachdem sie aus dem Vulkankrater herausgeschleudert worden sind, eine Temperatur von etwa 800° haben mögen, werden bei der Berührung mit dem Meerwasser sehr schnell abgekühlt. Die Aschenteilchen umgeben sich dabei zunächst mit einer Wasserdampfhülle, durch diese hindurch findet dann der weitere Wärmeaustausch statt, bis die Temperatur des Aschenteilchens unter den Siedepunkt des Wassers gesunken ist. Aschenteilchen von einem Durchmesser bis zu etwa 1 cm werden wegen ihrer im Vergleich zum Wärmeinhalt großen Oberfläche in höchstens einigen Minuten auf die Temperatur des umgebenden Meerwassers abgekühlt. Die anfänglich rotglühenden zer-spratzten Magmateilchen gehen dabei sofort in den glasigen Zustand über. In einer derartig geringen Zeitspanne kann eine Quellung nicht eintreten, es werden also zunächst unzersetzte Sideromelantuffe gebildet. Werden nun aber diese submarinen Tuffschichten von mächtigen Basaltgängen oder -laven durchbrochen oder überdeckt, so kann Wasserdampf während so großer Zeitspannen entwickelt werden, daß eine Umwandlung des Sideromelans möglich ist.

Die in den Basaltgängen aufgespeicherten Wärmemengen können sehr groß sein und werden, wenn die Oberfläche im Verhältnis zur Mächtigkeit klein ist, nur langsam abgegeben. Die Oberfläche des

Lavaganges kühlt sich bei Berührung mit dem Meerwasser unter Glassbildung ab, wobei entsprechend dem Leidenfrost'schen Phänomen eine Wasserdampfhülle entstehen kann. Durch die äußere Glasschicht hindurch wird die im Innern noch vorhandene Wärmeenergie nach außen abgeleitet. Die sich stetig erneuernde Wasserdampfhülle behält dadurch eine Temperatur bei, die dem mit dem hydrostatischen Druck ansteigenden Siedepunkt des Wassers entspricht, so würde z. B. in einer Tiefe von 220 m u. M. bei einem Gesamtdruck von 23 Atm. das Sieden des elektrolytfreien Wassers erst bei etwa 220° eintreten.

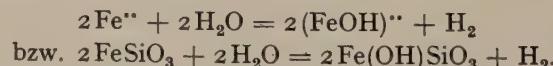
Daß Temperaturen von etwa 300° und mehr bei der Palagonitbildung längere Zeit mitgewirkt haben, ist nicht wahrscheinlich, denn in einem derartigen Fall würden Sideromelan- und Palagonitglas weitgehend entlastet sein [15].

Die bisher beobachteten Palagonite sind meistens tertiären oder diluvialen Ursprungs. Bei neueren subglazialen Ausbrüchen des Vatnajökull (Island) hatte man gehofft, rezente Palagonitformationen [18] zu finden. Als Ergebnis dieser subglazialen Eruptionen konnte jedoch nur Sideromelanaschen nachgewiesen werden [19]. Auch aus anderen Beobachtungen [20] geht hervor, daß es wohl ganz besonderer Temperaturbedingungen bedarf, um Sideromelan in Palagonit umzuwandeln.

An Sideromelanlapilli wird zuweilen die Bildung von ausgebleichten Rändern beobachtet, eine solche Umwandlung dürfte durch die Einwirkung von sauren vulkanischen Dämpfen oder Lösungen verursacht worden sein.

Auf die Entstehung des kristallinen „Faserpalagonits“ und seine Zusammensetzung ist in dieser Abhandlung nicht näher eingegangen worden. Seine Bildung ist nach Peacock thermal, nach Sazonova [21] vielleicht magmatisch.

Den Reaktionsmechanismus bei der Bildung des glasigen Palagonits kann man sich abschließend etwa so vorstellen: Bei Temperaturen von etwa 200° dringt das Wasser in das Sideromelanglas ein. Hierbei wird das zweiwertige Eisen in das sehr schwer lösliche dreiwertige übergeführt durch den im Wasser gelösten Sauerstoff oder vielleicht auch nach folgendem Schema:



Bei der Oxydation des zweiwertigen Eisens würde es sich um eine topochemische Reaktion handeln, bei der Eisen nicht abtransportiert wird. Eine Konzentrationsänderung des Eisens tritt demgemäß nicht ein.

Aus dem gequollenen Glas werden die Alkali-, Calcium- und Magnesiumionen teilweise herausgelöst. Die Lösungsgeschwindigkeit, besonders auch der Kieselsäure, ist gegenüber niedrigen Temperaturen stark erhöht, denn nach den Untersuchungen von Geffken steigt die Zersetzungsgeschwindigkeit von Gläsern bei Erhöhung um 10^0 auf etwa das Doppelte. Durch die alkalische Reaktion des Meerwassers wird auch das Al_2O_3 sehr stark herausgelöst, während dies im neutralen Wasser nicht der Fall ist.

Das Reaktionsprodukt besteht aus einem gequollenen und durch den hohen Gehalt an dreiwertigem Eisen bräunlich gefärbten Glas. Da die Zersetzung nach Abbruch der Reaktion nicht immer in allen Teilen gleich weit vorgeschritten ist, kann die Zusammensetzung und damit auch der Brechungsindex der Palagonitsubstanz schwanken.

Die bei der Palagonitbildung ausgelaugten Substanzen können zur Bildung von Zeolithen führen, die sich dann in den Lücken zwischen den Sideromelanlapilli absetzen. Magmatische Restlösungen können jedoch ebenfalls zur Zeolithbildung beitragen.

V. Zusammenfassung.

An Hand von einigen Analysen werden die chemischen Veränderungen aufgezeigt, die das Sideromelanglas bei seiner Umwandlung in Palagonitsubstanz erfahren hat. Bei dem Palagonittuff von Portella di Palagonia kann nachgewiesen werden, daß die Fe-Konzentration bei der Palagonitisierung nahezu konstant geblieben ist.

In einem besonderen Teil der Arbeit wird durch Zersetzung von Sideromelanglaspulver mit wässrigen Lösungen verschiedener Azidität das Verhalten der chemischen Komponenten des Sideromelans bei verschiedenen p_{H} -Werten untersucht.

Unter Anwendung der Ergebnisse dieser Zersetzungsversuche und auf Grund des Verhaltens von Basaltgläsern gegen Wasser von höherer Temperatur werden die Bildungsbedingungen des Palagonits erörtert. Hiernach ist es nicht unwahrscheinlich, daß die Palagonitisierung durch Wasser bzw. Wasserdampf von höherer Temperatur (etwa 200°) bei ziemlich langer Einwirkungsdauer stattgefunden hat.

Die vorstehende Arbeit wurde im Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Rostock ausgeführt. Herrn Prof. Dr. C. W. Correns gilt mein aufrichtiger Dank für die Anregung zu dieser Arbeit und für sein großes Interesse, das er mir bei der Durchführung dieser Arbeit zuteil werden ließ.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft ermöglichte die Durchführung der Arbeit, wofür an dieser Stelle besonders gedankt sei.

VI. Literaturverzeichnis.

1. W. Sartorius von Waltershausen, Über die vulkanischen Gesteine in Sizilien und Island und ihre submarine Umbildung. Göttingen 1853. —
2. G. W. Tyrell und M. A. Peacock, The Petrology of Iceland. I. The basic Tuffs. Trans. roy. Soc. Edinburgh 1, 55 (1926). — 3. H. J. Hoppe, Chemische und mikroskopische Untersuchungen an isländischen Gesteinen. Chemie d. Erde 11 (1938). — 4. C. W. Correns, Über einen Basalt vom Boden des atlantischen Ozeans und seine Zersetzungsrinde. Chemie d. Erde 5 (1930). — 5. Derselbe, Die Sedimente des äquatorialen Ozeans. 2. Lieferung, S. 287 (1937). — 6. Murray und Renard, Report on the scientific Results of the Voyage of H. M. S. Challenger. Deep-Sea Deposits 1891. — 7. M. A. Peacock, The Distinction between Chlorophaeite and Palagonite. Geological Magazine 67, 175 (1930). — 8. C. W. Correns und W. v. Engelhardt, Neue Untersuchungen über die Verwitterung des Kalifeldspates. Chemie d. Erde 12 (1938). — 9. M. Mehmel, Ab- und Umbau am Biotit. Chemie d. Erde 11 (1937). — 10. G. Krüger, Verwitterungsversuche am Leuzit. Chemie d. Erde 12 (1939). — 11. W. Tunn, Untersuchungen über die Verwitterung des Tremolit. Chemie d. Erde 12 (1940). — 12. Barth-Correns-Eskola, Die Entstehung der Gesteine. Berlin 1939. — 13. W. Geffken, Der Angriff von alkalischen Lösungen auf Glas und seine Beeinflussung durch gelöste Ionen. Kolloid-Z. 86 (1939). — 14. H. Thiene, Das Glas, 2. Bd. Jena 1939. — 15. E. A. Hauser und H. H. Reynolds, Alteration of Glasses to Montmorillonite. Amer. Mineralogist 24 (1939). — 16. G. Schott und Linck, Über die Hydratation natürlicher und künstlicher Gläser. Kolloid-Z. 34 (1924). — 17. J. Lemberg, Zur Kenntnis der Bildung und Umwandlung von Silikaten. Z. dtsh. Geolog. Gesellsch. 35 (1883). — 18. Niels Nielsen und Arne Noe-Nygard, Om den islandske „Palagonitformations“ Oprindelse. Geografisk Tidsskrift 39 (1936). — 19. Tom. F. W. Barth, Volcanic Ash from Vatnajökull. Norsk geologisk Tidsskrift 17 (1937). — 20. Richard E. Fuller, Concerning Basaltglass. Amer. Mineralogist 17 (1932). — 21. Z. A. Sazonova, On the Basalts of the Cheskaia Bay. Travaux de l'Institut Petrographique Loewinson-Lessing de l'Academie de l'URSS 12 (1938).

Besprechungen.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. völlig neubearbeitete Auflage. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Systemnummern: 22 Kalium Lief. 6—7, 1938; 25 Caesium, Lief. 2, 1938; 27 Magnesium B Lief. 3—4, 1938/39; 38 Thallium Lief. 2, 3, 1940; 59 Eisen: A Abt. II Lief. 9, 1939; Titelei zu Abt. I und II, 1939; F. I Lief. 1, 1939; F. II Lief. 1, 1938; 63 Ruthenium, 1938; 64 Rhodium, 1938; 66 Osmium, 1939; 67 Iridium, 1939; 68 Platin: A Lief. 1, 2, 3, 4, 1938/40; B Lief. 1, 2, 3, 1939; C Lief. 1, 2, 3, 1939/40.

Von dem bewährten Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie sind wieder eine Reihe von neuen Lieferungen anzusehen. Beim Kalium ist vor allem Lieferung 7 hervorzuheben, die die technische Darstellung der Kalisalze bringt. Hier werden nicht nur die Kalirohsalze sondern auch die Kaliumaluminumsilikate sowie die organischen Rohstoffe und natürlichen Laugen besprochen. Auch beim Magnesium bringen die neuen Lieferungen den Schluß der Verbindungen und ein Kapitel über ihre technische Darstellung. Beim Caesium ist ein Abschnitt über das Ekacaesium angeschlossen. Die Thalliumlieferungen bringen die Halogenide, deren Schmelzen als Einbettungsmittel von hohem Brechungsindex wichtig sind und die organischen Verbindungen, die als schwere Schmelzen Verwendung finden. Leider fehlt gerade das wohl meistgebrauchte System Thalliummalonat-formiat. Vom Eisen bringt Lieferung 9 den Abschluß des Abteils A II mit den Systemen Fe—Mg bis Fe—Pr. Für die beiden ersten Abteilungen ist ein ausführliches Inhaltsverzeichnis erschienen. Mit Teil F I beginnt Nachweis und Bestimmung der Fremdelemente in Eisen und Stahl. Diese Monographie soll gleichzeitig die Funktionen eines praktischen Laboratoriumsbuches erfüllen. In der ersten Lieferung des ersten Teils werden Probenahme, Gase und Rückstandsanalyse behandelt, die Begleitelemente sollen folgen. In dem zweiten Teil sollen die eigentlichen Legierungselemente behandelt werden, die erste Lieferung bringt bereits zahlreiche Beispiele.

Ein ganz neues Gebiet beginnt mit den Platinmetallen. Die historische Entwicklung, das Vorkommen und die Darstellung sind gemeinsam bei Platin in den ersten Lieferungen des Teiles A behandelt. Mit Befriedigung wird der Geochemiker feststellen, daß in diesem Handbuch sein Arbeitsgebiet immer mehr an Raum gewinnt. So umfaßt es hier fast 300 Seiten. Dankbar werden die Mineralogen und Geologen auch die ausführliche Beschreibung der Gewinnung der Platinmetalle begrüßen und aus der Darstellung der Nachweis- und Bestimmungsmethoden Nutzen ziehen. In den Teilen B und C des Platinverbandes sowie in den Einzellieferungen Ruthenium, Rhodium, Osmium und Iridium findet man die Eigenschaften der Metalle und ihre Verbindungen ausgeführt.

Correns.

Handbuch der analytischen Chemie. Herausgegeben von R. Fresenius und G. Jander, III. Teil Quantitative Bestimmungs- und Trennungsmethoden.

Band Ia: Elemente der ersten Hauptgruppe (einschließlich Ammonium). Lithium, Natrium, Kalium, Ammonium, Rubidium, Caesium. Bearbeitet von Dr. E. Brennecke, Wiesbaden, Dr. F. Busch, Merkers, Dr. L. Fresenius †, Wiesbaden, und Prof. Dr. R. Fresenius, Wiesbaden. Mit 31 Abb. XV, 404 S. 1940. Geb. 54.— RM.

Band IIa: Elemente der zweiten Hauptgruppe. Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Radium und Isotope. Bearbeitet von Dr. F. Busch, Merkers, Dozent Dr. O. Erbacher, Berlin-Dahlem, Oberstabsarzt Dozent Dr. K. Lang, Berlin, Prof. Dr. A. Schleicher, Aachen, Dr. G. Siebel, Bitterfeld, Dr.-Ing. Fr. Straßmann und Dr.-Ing. M. Straßmann-Heckter, Berlin-Dahlem, Dr. K. E. Stumpf, Greifswald, Dr.-Ing. C. Tanne, Hamburg-Altona, Dr. B. Wandrowsky, Berlin. Mit 13 Abb. XI, 446 S. 1940. Geb. 60.— RM. Berlin, Julius Springer.

Für die chemische Erforschung der Erdrinde wird immer die chemische Analyse die sichere Grundlage bilden, auf der alles weitere erst aufgebaut werden muß. Deswegen werden alle, die sich mit diesem Forschungsgebiet befassen, das Erscheinen dieses Handbuchs begrüßen. Denn es ist wirklich so, wie die Herausgeber in der Einleitung sagen: „Nur für eines der ältesten Gebiete der Chemie — für die analytische Chemie — fehlt bisher ein Werk, das die Forschungsergebnisse dieses Wissenschaftsbereiches bis zur Gegenwart unter eingehender kritischer Würdigung zusammenfaßt und so den Anforderungen genügen kann, die der moderne Chemiker, und zwar sowohl der Wissenschaftler als auch der Techniker, gerade auf diesem Gebiet stellt.“ Die ersten beiden Bände beweisen, daß es den Herausgebern und ihren Mitarbeitern ausgezeichnet gelungen ist, die Anforderungen der heutigen Zeit zu erfüllen. Ganz besonders verdient hervorgehoben zu werden, daß sich das Handbuch nicht auf die klassischen Methoden der analytischen Chemie beschränkt, sondern auch die neueren, auf physikalisch-chemischer Grundlage ausgearbeiteten Verfahren bringt, insbesondere auch die Spektralanalyse.

Das Handbuch ist in drei Teile geteilt, von denen der erste die allgemeine Methodik, der zweite die qualitative und der dritte die quantitative Analyse behandelt. Die beiden vorliegenden Bände bringen die quantitative Analyse der Alkalimetalle einschließlich des Ammoniums und der Erdalkalien. Bei jedem Element sind zunächst einleitend die Bestimmungsmöglichkeiten aufgezählt, dann wird kurz und wohl allgemein sehr willkommen die Eignung der wichtigsten Verfahren kritisch beleuchtet. Der Hauptteil gliedert sich weiterhin in Bestimmungs- und Trennungsmethoden. Auf die einzelnen Elemente kann hier nicht näher eingegangen werden.

Der Ref. muß bekennen, daß er bei sehr vielen Stichproben überall auf eine klare und einleuchtende Darstellung stieß und stets die neuesten Verfahren berücksichtigte fand. So sind alle Voraussetzungen gegeben, daß das neue Werk für den mit der Chemie der Erde beschäftigten Forscher ein unentbehrliches Rüstzeug werden wird.

Correns.

G. W. Robinson, *Die Böden, ihre Entstehung, Zusammensetzung und Ein teilung*. 3. Aufl. Übersetzt von A. Jacob, Berlin 1939. 499 S. Geb. 16.— RM.

Das Erscheinen von Robinsons Buch in deutscher Übersetzung ist von vielen Seiten sehr lebhaft begrüßt worden, da schon seit längerer Zeit ein empfind-

licher Mangel an einem neuzeitlichen, handlichen Lehrbuch der gesamten Bodenkunde in deutscher Sprache empfunden worden war. Die letzten Jahre haben sowohl an Tatsachenmenge aus allen klimatischen Bereichen der Erde wie auch an Einsicht in viele grundlegende Vorgänge der Bodendynamik so viel zu Tage gefördert, daß eine bequeme Einführung für Studierende und andere Interessenten der Bodenkunde notwendig wurde, sollte nicht Einarbeiten in die Materie und Fruchtbarmachen des bereits Erkannten nur wenigen Spezialisten vorbehalten bleiben. Gerade aber die Tatsache, daß an ein solches jetzt erscheinendes Werk derartig hohe Anforderungen gestellt werden müssen, macht es notwendig, scharf darauf zu sehen, ob es ihnen auch tatsächlich entsprechen kann, um dementsprechend allgemein empfohlen zu werden. Hier gilt es nun zunächst die Absichten zu prüfen, die den Autor bei der Abfassung seines Buches geleitet haben und die er im Vorworte deutlich genug andeutet. Die Notwendigkeit einer gewissen Bescheidung lag von vornherein auf der Hand. Robinson hat sie einmal in der Ausschließung aller Fragen der angewandten Bodenkunde gesucht und in Beschränkung auf die rein wissenschaftliche Erkenntnis. Das wird zwar mancher Praktiker bedauern, es kann aber gerade in einem Fach wie der Bodenkunde nur von Wert sein, wo allzu häufig unverstanden gebliebene Erfahrungen der Praxis den wissenschaftlichen Fortschritt erschweren. Zum anderen aber wünscht er den Überblick über das Thema durch möglichst große anschaulichkeit zu erreichen, ein Mittel, mit dem gerade englische Autoren mancherlei Wissensgebiete einem großen Publikum zugänglich gemacht haben, das aber für den wissenschaftlichen Wert dieser Veröffentlichungen große Gefahren in sich birgt. Da viele wesentliche Probleme der Bodenkunde durchaus noch nicht eindeutig geklärt sind und vielfach noch ganz entgegengesetzte Meinungen unvermittelt nebeneinander stehen, muß ein solches Verfahren gerade an wichtigen Punkten zu Oberflächlichkeit führen, vor allem dort, wo der Verfasser seine Ausführungen nicht auf eigene Arbeiten stützt. Dies gilt besonders auch deswegen, weil derselbe in der Auswahl der zitierten Literatur z. T. sehr rigoros verfahren ist und besonders vieles, was nicht in England erschienen ist, seiner Aufmerksamkeit gänzlich entgangen zu sein scheint. Auf diese Weise macht sich ein Mangel an wissenschaftlicher Exaktheit der Begriffsbestimmungen an vielen Stellen des Buches bemerkbar und erschwert dem nicht bewanderten Leser die Beurteilung vieler sich anscheinend widersprechender Erfahrungstatsachen und der daraus abgeleiteten Hypothesen.

So ist z. B. die Erklärung der Hydrolyse, S. 46ff. im Kapitel über die bodenbildenden Prozesse, unklar, stellenweise sogar unrichtig („Das Wasser verhält sich also wie eine schwache Säure . . .“) und diese Unsicherheit macht sich dann überall dort bemerkbar, wo von der Verwitterung primärer Mineralien oder dem Abbau der Tonsubstanz, etwa bei der Podsolierung, die Rede ist. — An anderen Stellen sind störende Divergenzen zwischen einzelnen Abschnitten gewissermaßen historisch bedingt: so wird im Kapitel über den Wasserhaushalt des Bodens durchaus deutlich auf die Mängel der Kapillartheorie der Wasserbewegung hingewiesen (S. 228), des weiteren aber die Kapillar-Potentialtheorie zur Deutung des Bodenwasserverhaltens benutzt, ohne daß es aber (S. 247/48) gelingt, den Widerspruch zwischen dieser Theorie und dem Auftreten des lentokapillaren Punktes zu deuten. Dies wirkt sich am klarsten aus bei der Erwähnung der Versuche über den kapillaren Aufstieg (S. 217). Während aber bis soweit die Unsicherheiten durch die Grenzen der heutigen wissenschaftlichen Erkenntnis verständlich sind, zeigt sich, daß bei der Erörterung des Einflusses der Wasserbewegung im Boden auf die Ausbildung der großen Profilgruppen meist die älteren, als un-

richtig erkannten Anschauungen zugrunde gelegt sind. — Sehr irreführend erscheint auch die Gleichsetzung von Verwitterungskomplex und Tonfraktion (S. 53 und 462 z. B.); gewiß ist es, wie der Verfasser meint, bei geschickter Auswahl der Beispiele möglich, durch diese einfache Annahme in viele Prozesse der Bodenbildung Einblick zu gewinnen — daß sie aber tatsächlich nicht richtig ist, beweisen sowohl die vorliegenden Untersuchungen über die Zusammensetzung der Tonfraktion, die gezeigt haben, daß auch Bruchstücke unveränderter Mineralien, z. B. Quarz, reichlich darin vorkommen können, als auch das Auftreten von Verwitterungsgebilden in allen größeren Körnegrößenklassen (z. B. alle Konkretionen), und schließlich die Bildung von Tonsubstanz durch reine physikalische Zerlegung klastischer Gesteine, wo irgend eine Übereinstimmung mit Klimafaktoren auf lange Sicht nicht, wenn überhaupt jemals, zu erwarten ist.

Diese Beispiele mögen hinreichen, um das zu erklären, was wir oben an der Darstellungsweise auszusetzen hatten. Es sei deswegen auch darauf verzichtet auf spezielle Einzelheiten des Buches einzugehen, zumal da der Verfasser sich ja auch im Vorwort darauf beruft, daß die Darstellung nur ein Bild seiner eigenen Anschauungen sein soll und kein Anspruch auf Vollständigkeit in jeder Beziehung erhoben wird. Immerhin dürfte das oben Gesagte wohl genügen, um zu zeigen, daß eine solche Art anschaulicher Darstellung wohl ein leicht lesbares Buch ergeben mag, daß aber den Ansprüchen, die an Lehrbücher einer Naturwissenschaft in Hinsicht auf wissenschaftliche Genauigkeit gestellt werden müssen, auf solche Weise nicht genügt wird. Wenn es auch dem mit den Fragen der Bodenkunde einigermaßen vertrauten Leser einen interessanten Einblick in die Denkweise der englischen bodenkundlichen Schule bzw. eines ihrer typischen Vertreter geben mag und die Erwähnung mancher hier schwer zugänglicher Literaturstelle wertvoll ist, so ist doch die vorliegende Übersetzung nicht als moderner Ersatz für unsere älteren Lehrbücher der Bodenkunde zu betrachten, und es muß sogar bedenklich erscheinen, sie als Einführung in die Hände von Anfängern oder sonstigen Interessenten zu geben, die bodenkundliche Erfahrungen für andere Zwecke anwenden wollen.

Melville.

Emanuel Kayser's Abriß der Geologie von Prof. Dr. Roland Brinkmann.

6., gänzlich neubearbeitete Auflage. Erster Band. Allgemeine Geologie.
Mit 197 Abb. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart. Geh. 17.—, Geb. 18.60 RM.

Seit langer Zeit bereits besteht im deutschen Sprachgebiet das dringende Bedürfnis nach einem kurzgefaßten Lehrbuch der Geologie, wie es vor fast dreißig Jahren die Lehrbücher von H. Credner, E. Kayser, F. Toula darstellten. Es wird daher sicher allseits außerordentlich begrüßt, daß R. Brinkmann es unternommen hat, den „Abriß“ von Kayser neu herauszugeben.

Demjenigen, der die alte Darstellung gekannt hat, wird die vorliegende Auflage fremd erscheinen. Es ist ein völlig neues Buch; sowohl was die Abbildungen anbelangt — dieser erste Teil enthält um 70 Abbildungen mehr und dabei sind von den früher verwendeten, nur ganz wenige beibehalten (es entfielen selbst solche, die sehr instruktiv waren wie die alte Abb. 64) — als auch was den Text betrifft. Äußerlich betrachtet ist das Buch um mehr als die Hälfte stärker geworden. Inhaltlich erscheint es im Aufbau gänzlich verändert, und durch Aufnahme sehr vieler neuer Teilgebiete bereichert.

Während in der älteren Auflage die physiographische Geologie an den Beginn gestellt ist, indem zuerst die Erde als Weltkörper, dann die Oberflächenmorphologie und das Baumaterial abgehandelt ist, worauf dann Abschnitte über exogene und endogene Dynamik folgen, aus welch letzterer genetische Theorien

abgeleitet werden, beginnt die neue Darstellung nach einem dankenswerten Überblick über die geschichtliche Entwicklung der Geologie gleich mit der exogenen Dynamik. Das Bestreben ist dabei, von beobachtbaren Vorgängen auszugehen und Materialart und Formen als durch diese entstanden hinzustellen. Sehr viel Platz ist der Besprechung der Verwitterungsvorgänge gewidmet. Trotzdem findet sich darin manche Unklarheit. Abgesehen davon, daß ständig (S. 12, 54 ...) Insolation und Temperaturverwitterung gleichgesetzt (die Temperaturverwitterung entsteht durch die Insolation!) und manchmal wenig schönere Neubildungen wie „die Frachtung“, „der Schweb“ und „abgrusen“ (S. 13) verwendet werden, wird das hier und bei der Bodenbildung häufig gebrauchte Wort „kolloid“ ohne weitere Erklärung eingeführt, was in dem gegebenen Zusammenhang zweifellos nötig wäre. Ferner ist darauf hinzuweisen, daß Dolomit und der als Gestein übrigens wenig in Betracht kommende Magnesit nicht wegen ihrer geringeren Löslichkeit gegenüber Kalk (ihre Löslichkeit ist sogar größer!) widerstandsfähiger gegen die chemische Verwitterung sind, sondern wegen ihrer größeren Angreifbarkeit durch Säuren und vor allem wegen der meist erheblich höheren Korngröße. Im übrigen sind auch in diesen Kapiteln sehr viel Daten aus neuesten Arbeiten referiert, was natürlich dem Werk einen besonderen Vorteil verleiht, wenn es auch manchmal den Nachteil mit sich bringt, daß dem Leser Dinge als feststehend erscheinen, die noch zu wenig fundiert sind. Aus der Darstellung von Verwitterung und Transportverhältnissen entwickelt sich unter Einbeziehung der stark gekürzten Morphologie eine sehr ausführliche Sedimentpetrographie. Eingefügt sind sehr lebendig geschriebene Kapitel (13—16) über den organogenen Anteil an der Gesteinsbildung, die obwohl mit einer sehr großen Anzahl von griechischen Fachausdrücken belastet, wohl den wertvollsten Teil des Buches darstellen.

Die mit der Sedimentation so eng zusammenhängende Epirogenese führt gedanklich in natürlicher Überleitung zur endogenen Dynamik, die im zweiten Teil über Seismik und Lagerungsformen als den unmittelbar beobachtbaren Tatsachen zur Tektonik übergeht. Hier hat der Verfasser besonders überzeugende Bilder beigebracht z. B. 114, 117, 118. Darstellungsmethoden (Blockdiagramm, Kluftrose, Lagenkugel) sind nur mit wenigen Worten erwähnt. Erst eine nähere Erklärung der Abbildungen würde aber der Sache wirklich dienen. Die anschließende Besprechung von Vulkanismus und Plutonismus gibt die Grundlage für eine Eruptivgesteinspetrographie, die im 26. Kapitel in kurzen Zügen deskriptiv und genetisch — wegen der notwendigen Kürze jedoch ohne Besprechung der großen Schwierigkeiten ihrer systematischen Erfassung — geboten wird. Am Rande sei vermerkt, daß die Parallelisierung von „Ton“ und Al_2O_3 in dem Schema auf S. 212 den Anfänger leicht zur Identifizierung dieser beiden Begriffe verführen kann. Im Verhältnis zu der ausführlichen Petrographie der Eruptiva und namentlich der Sedimente ist die Besprechung der kristallinen Schiefer zu knapp gehalten, nur die allerwichtigsten Punkte sind erwähnt. In der Tabelle S. 239 ist die Identifizierung der Worte „gneis“ und „-gestein“ unrichtig. Ein nachweislich aus einem Pikrit entstandener Pyropserpentin z. B. kann als Orthogestein, nicht aber als Orthogneis bezeichnet werden.

Ein Kapitel über die Erde als Weltkörper, ihre Entstehung und Beschaffenheit im Sternzeitalter fehlt; doch fällt dieser Mangel kaum ins Gewicht, da das geologisch-genetische daran doch rein theoretisch ist; dafür entschädigt vollauf der wieder ziemlich ausführliche Abschnitt „Aufbau und Bewegungsbild des Erdballs“ in dem zuletzt die wichtigsten geotektonischen Theorien vorgetragen werden, unter denen der Verfasser sich am meisten der im Grunde bereits von

Lapparent, Sueß und Heim — nicht erst von H. Stille — aufgestellten Schrumpfungstheorie zuneigt. Bei allen größeren Abschnitten wird — gleichfalls eine sehr willkommene Neuerung — eine kurze Literaturübersicht geboten, die allerdings z. T. ziemlich einseitig ist und recht ungleichwertige Schriften neben- einanderstellt.

Zusammenfassend kann man sagen: in dem neuen Abriß ist auf knappstem Raum ungeheuer viel zusammengetragen. Es sind ziemlich alle Randgebiete und neueren Richtungen behandelt oder doch erwähnt, so daß das Werk bestimmt außerordentlich anregend auf den Studierenden wirken kann. Gegenüber der alten Auflage ist das Schwergewicht der Darstellung von der morphologischen Seite zur materialkundlichen verschoben. Allerdings setzt das Buch infolge des letzteren Umstandes eine erhebliche Menge mineralogischer und paläontologisch-zoologischer Kenntnisse voraus. Da erstere an unseren derzeitigen höheren Lehranstalten leider nicht mehr vermittelt werden und wegen der stark theoretisierenden Ausdrucksweise des Buches ist dieses kein Lehrbuch für Anfänger mehr. Auf jeden Fall bedeutet es aber einen großen Fortschritt und jeder wird mit Spannung das Erscheinen des zweiten Teiles erwarten, für den ein wohl noch größeres Bedürfnis vorliegt.

H. Schumann.

Jurasky, K. A., Kohle. Naturgeschichte eines Rohstoffes. (Verständl. Wissenschaft 45.) VIII, 170 S. 58 Abb. Julius Springer, Berlin 1940. Preis geb. 4,80 RM.

Einer der wichtigsten Rohstoffe, die Deutschland besitzt, vielleicht der wichtigste, ist die Kohle. So ist es sehr zu begrüßen, daß in dem neuen Bändchen der Sammlung „Verständliche Wissenschaft“ die Naturgeschichte dieses Stoffes einem größeren Kieis nahegebracht wird. Jurasky ist es gelungen, den umfangreichen Stoff klar und anregend darzustellen, ausgezeichnete Abbildungen unterstützen das Verständnis. Nach einer historischen Einleitung werden die Bedingungen der Erhaltung und Ablagerung pflanzlicher Reste und die pflanzlichen Urstoffe der Kohle behandelt. Es folgen je ein Kapitel über die Umwandlung der Stoffe und die der Form bei der Inkohlung, von denen das zweite besonders schöne und lehrreiche mikrophotographische Bilder bringt. Das Schlußkapitel gibt einen Überblick über die technische Gewinnung und Verwertung der Kohlen.

Correns.

